

NANORÖHRCHEN DURCH BENETZUNG PORÖSER TEMPLATE

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
DOCTOR RERUM NATURALIUM

VORGELEGT DEM
FACHBEREICH CHEMIE DER PHILIPPS–UNIVERSITÄT MARBURG

VON

MARTIN STEINHART

AUS

MÜNCHEN

MARBURG 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel dieser Arbeit	1
1.2	Nanoröhrchen durch Selbstorganisation	1
1.3	Nanoröhrchen durch Verwendung von Templaten	3
1.4	Nanoröhrchen durch Benetzung	4
1.5	Phasenübergänge in den Röhrchenwänden	5
2	Benetzung als universelle Herstellungsmethode für Nanoröhrchen	7
2.1	Benetzung ebener Substrate	7
2.1.1	Partielle Benetzung und Spreitung	7
2.1.2	Precursor-Filme	8
2.2	Krümmungs-Effekte	9
2.3	Poröse Template mit hoher Oberflächenenergie	10
2.4	Ausbildung von Nanoröhrchen in Templatporen	12
2.5	Templatbenetzung mit polymerhaltigen Lösungen	14
2.6	Templatbenetzung mit Polymerschmelzen	15
2.7	Nanoröhrchen aus Hochleistungspolymeren	20
2.8	Hochgeordnete Nanoröhrchen-Anordnungen	24
3	Kristallisation in den Wänden von Polymer-Nanoröhrchen	27
3.1	Teilkristalline Polymere	27
3.2	Polyvinylidenfluorid als Modellpolymer	28
3.3	Präparation der PVDF-Nanoröhrchen	29
3.4	Röntgenbeugung an orientierten PVDF-Nanoröhrchen	37
3.4.1	Röntgenbeugung an orientierten PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser	37
3.4.2	Röntgenbeugung an orientierten PVDF-Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser	43
3.5	Schmelze- versus Lösungsbenetzung	46
3.6	Krümmungsdirigierte Kristallisation	47
3.6.1	Morphologie von PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser	47
3.6.2	Morphologie von PVDF-Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser	50

4	Morphologie von Komposit–Nanoröhrchen	51
4.1	Phasenseparation und kontrollierte Reifung	51
4.2	Phasenseparation in begrenzenden Geometrien	54
4.3	Polylactid/Palladium als Modellsystem	55
4.4	Reifung in PDLLA/Pd–Kompositfilmen	56
4.5	Kontrollierte Reifung in PDLLA/Pd–Kompositröhrchen	59
4.5.1	PDLLA/Pd–Kompositröhrchen mit 55 nm Porendurchmesser	59
4.5.2	PDLLA/Pd–Kompositröhrchen mit 400 nm Porendurchmesser	64
4.6	Röhrchenmorphologien mit Reifungsgradienten	68
4.7	Konsekutive Benetzungsschritte: Kern/Schale–Morphologien	73
5	Experimenteller Teil	76
5.1	Präparation der Nanoröhrchen	76
5.1.1	Experimenteller Aufbau	76
5.1.2	Reinigung der Template	77
5.1.3	Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen	78
5.1.4	Benetzung poröser Template mit Lösungen	79
5.1.5	Aufarbeitung der Nanoröhrchen	79
5.2	Charakterisierung der Nanoröhrchen	81
5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	81
5.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie	82
5.2.3	Optische und Polarisationsmikroskopie	83
5.2.4	Röntgenbeugung	83
5.3	Präparation der PDLLA/Pd–Kompositfilme und statistische Auswertung der Film–Morphologien	83
6	Zusammenfassung und Ausblick	84
	Literaturverzeichnis	87
A	Danksagung	91
B	Symbole und Abkürzungen	93
C	Auszeichnungen	94
D	Veröffentlichungen	95
D.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften	95
D.2	Konferenzteilnahmen	96
D.3	Patente	97
E	Tabellarischer Lebenslauf	98
F	Eidesstattliche Erklärung	99

1. Einleitung

1.1 Ziel dieser Arbeit

In den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden die Materialwissenschaften von einem bemerkenswerten Aufschwung der Nanotechnologie geprägt. Die Miniaturisierung von Bauteilen oder ganzen Geräten gilt als wesentliche Voraussetzung für den technologischen Fortschritt. Entscheidend hierfür ist die kontrollierte Herstellbarkeit von Nanopartikeln und deren definierte Anordnung in Überstrukturen. Nanoröhrchen sind von besonderem Interesse für nanotechnologische Anwendungen, da sie die allgemeinen Vorteile von Nanopartikeln wie ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis oder die Möglichkeit, bestimmte Eigenschaften über die Partikelgröße einzustellen, mit ihrer anisotropen Natur kombinieren. Diese beeinflusst ihr mechanisches, optisches, elektronisches und chemisches Verhalten. Weiterhin können Nanoröhrchen als Leitungen für Licht, Elektrizität oder Materie verwendet werden. Potentielle Anwendungen liegen in den Bereichen Photonik, Nahfeldoptik, Nanoelektronik, Stoffspeicherung, Stofftrennung und Katalyse. Nanoröhrchen können auch als Mikrokavitäten eingesetzt werden. In Form von hochgeordneten Anordnungen sind sie für die kombinatorische Chemie von beträchtlichem Interesse. Allerdings ist es nach wie vor eine materialwissenschaftliche Herausforderung, Nanoröhrchen für spezifische Anwendungen maßzuschneidern. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens, dass das Spektrum verarbeitbarer Materialien und die Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Nanoröhrchen während ihrer Präparation erheblich erweitert. Hierfür sollen zwei fundamentale physikalische Phänomene ausgenutzt werden: Benetzung und Phasenübergänge. Aufgrund ihrer Universalität sollte eine auf ihnen basierende Präparationsmethode eine ausgesprochen große Vielseitigkeit besitzen. Sie beinhaltet die Benetzung poröser Template und die kontrollierte Herbeiführung von Phasenübergängen in den Röhrchenwänden.

1.2 Nanoröhrchen durch Selbstorganisation

Zwei fundamentale Strategien zur Herstellung von Nanoröhrchen wurden bisher intensiv erforscht: Selbstorganisation und die Verwendung von Templaten. Unter den Oberbegriff Selbstorganisation fallen die Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen und die Präparation von Nanoröhrchen aus Vorläuferverbindungen, die intrinsische, für Selbstorganisationsprozesse essentielle Strukturinformationen aufweisen.

S. Iijima berichtete 1991 zum ersten Mal über Kohlenstoff–Nanoröhrchen.¹ Hierbei wurden durch Bogenentladung zwischen Graphitelektroden Nanoröhrchen erhalten, deren Wände aus mehreren Schichten hexagonal angeordneter sp^2 –hybridisierter Kohlenstoffatome bestanden (multi–walled carbon nanotubes, MWNT). Diese Methode wurde in den Folgejahren weiter optimiert, beispielsweise von Ebbesen und Ajayan.² Weiterhin wurde gezeigt, dass MWNT durch katalytische Gasphasenabscheidung von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Metall–Nanopartikeln erhalten werden können.³ Einwandige Kohlenstoff–Nanoröhrchen (single–walled carbon nanotubes, SWNT) sind durch eine Kombination aus geeigneten Katalysatoren mit konzentrierten kohlenstoffhaltigen Dämpfen, die wiederum durch Bogenentladung^{4,5} oder Laser–Ablation⁶ erzeugt werden, zugänglich. Eine Modifikation des Herstellungsprozesses beinhaltet den Einsatz konventioneller Dünnschichttechnologie, um Substrate zum Aufwachsen parallel orientierter Kohlenstoff–Nanoröhrchen mittels chemischer Gasphasenabscheidung zu erhalten. Auf diese Weise sind großflächige Nanoröhrchen–Arrays zugänglich.^{7,8} Problematisch im Zusammenhang mit Kohlenstoff–Nanoröhrchen ist allerdings die schwierige Aufarbeitung der Proben. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit lassen sich Verunreinigungen und Nebenprodukte wie Fullerene nur mittels komplizierter Prozeduren abtrennen. Weiterhin lassen sich wichtige Materialeigenschaften wie Größe, Länge und Struktur der Röhrchenwände, wenn überhaupt, nur unzureichend kontrollieren. Schließlich treten in großem Umfang Defekte auf. Mit der Präparation von Kohlenstoff–Nanoröhrchen und deren Anwendungen beschäftigen sich zahlreiche Übersichtsartikel in ausführlicher Weise.^{9,10,11,12,13,14}

Komplexer aufgebaute Moleküle sind unter Umständen in geeigneten Milieus zu chemischer Selbstorganisation fähig.¹⁵ Hierbei entstehen neben Doppelschichten, Mizellen oder sphärischen Vesikeln auch Röhrchen. Im weitesten Sinn kann hierunter auch die Faltung individueller Moleküle in eine einen zylindrischen Hohlraum einschließende Konformation verstanden werden.¹⁶ Klassischerweise beinhaltet Selbstorganisation jedoch, dass sich viele einzelne Moleküle, die sich ursprünglich in einem ungeordneten Zustand befanden, zu hochgeordneten Aggregaten wie Nanoröhrchen zusammenlagern. Diese können dann durch chemische Umwandlungen stabilisiert oder vernetzt werden. So bilden cyclische Oligomere wie D,L–Peptide aufeinandergestapelt Nanoröhrchen.¹⁷ Ein klassisches Beispiel für eine zur molekularen Selbstorganisation neigende Substanzklasse sind Lipide.^{18,19} Geeignete monomere Spezies können auch direkt Röhrchenstrukturen bilden. Amphiphile können sich zu röhrchenartigen Gebilden derart zusammenlagern, dass die hydro- beziehungsweise lipophilen Molekülteile, die jeweils bevorzugt mit Lösungsmitteln entsprechender Polarität wechselwirken, diesem exponiert sind.²⁰ Die Teile des Moleküls, die mit dem eingesetzten Lösungsmittel vorzugsweise nicht wechselwirken, befinden sich von diesem abgeschirmt an der lösungsmittelfreien Seite der Röhrchenwand. Diese kann sowohl innen als auch außen liegen. In letzterem Fall bilden die Nanoröhrchen Bündel, wobei die Bereiche zwischen den Röhrchen lösungsmittelfrei, das Innere der Röhrchen hingegen mit diesem gefüllt ist. Ferner ordnen sich Blockcopolymere, die eine Mikrophasenseparation durchlaufen, dabei möglicherweise in Form von Nanofasern mit einer Kern–Schale–Morphologie an. Werden die den Kern bildenden Blöcke selektiv entfernt, resultieren Nanoröhrchen, deren Wand die vormalige Schale bildet.^{21,22}

Schließlich kann auch noch eine Methode von Schmidt und Eberl unter den Oberbegriff Selbstorganisation eingeordnet werden, die das Aufrollen eines unter mechanischer Spannung stehenden dünnen Films beinhaltet. Hierzu wird eine Opferschicht, die den Film zunächst an ein Substrat fixiert, selektiv entfernt.²³

Der Nachteil des sehr eleganten Ansatzes, Selbstorganisation zur Bildung röhrenartiger Strukturen auszunutzen, ist das begrenzte Spektrum einsetzbarer Vorläufermaterialien. Diese lassen sich innerhalb gewisser Grenzen zwar maßschneidern, jedoch ist es schwierig und aufwendig, zur Selbstorganisation fähige Materialien auch noch in der gewünschten Weise zu funktionalisieren. Auch bei der Einstellbarkeit der Abmessungen der Nanoröhrchen erlauben Selbstorganisationsprozesse keine große Flexibilität.

1.3 Nanoröhrchen durch Verwendung von Templaten

Eine Möglichkeit, diese Limitierungen zu umgehen, ist die Verwendung von Templaten aus Materialsystemen, die sich einfach und innerhalb weiter Grenzen maßgeschneidert nanostrukturieren lassen. Für die Herstellung von Nanoröhrchen eignen sich insbesondere poröse Membranen, wobei die Poren gerade, zylindrisch und nicht schwammartig vernetzt sein sollten. Die Verwendung von Templaten ermöglicht verglichen mit Selbstorganisation eine wesentlich größere Flexibilität sowohl hinsichtlich der verarbeitbaren Materialien als auch hinsichtlich der Einstellbarkeit der Röhrchenabmessungen. Diese werden durch die Form der Templatporen vorgegeben. Dafür fallen als zusätzliche Prozessschritte das Bereitstellen von Templaten und gegebenenfalls deren selektives Entfernen an. Poröse Membranen wurden zuerst von C.R. Martin und Mitarbeitern benutzt, um in deren Poren Nanoröhrchen zu synthetisieren^{24,25} Beispielsweise wurden die Template vor der Initiierung einer Polymerisation in Monomere enthaltende Lösungen getaucht. Abhängig vom Zeitpunkt des Abbruchs der Polymerisation wurden Polymer-Nanoröhrchen mit spezifischen Waddicken oder massive Nanofasern erhalten.²⁶ Die Herstellung von Metall-Nanoröhrchen erfolgte sowohl durch elektrochemische Abscheidung in Aluminiumoxid-Templaten mit chemisch modifizierten Porenwänden²⁷ als auch durch stromlose Abscheidung.²⁸ Nanoröhrchen aus anorganischen Halbleitern und Metalloxiden sind über das Sol-Gel-Verfahren zugänglich.²⁹ Mit derartigen templatbasierten Methoden erhält man zunächst Templat/Nanoröhrchen-Hybridsysteme und durch selektives Entfernen des Templates schließlich freistehende Nanoröhrchen.

Ein weiteres templatbasiertes Verfahren erlaubt die Herstellung von Nanoröhrchen mit ultrahohen Aspektverhältnissen. Dabei werden durch das sogenannte Elektrospleinverfahren erhaltene ultradünne Polymerfasern erst beschichtet und dann selektiv entfernt.³⁰ Die Realisierbarkeit ultrahoher Aspektverhältnisse beruht auf der Tatsache, dass die Produktion der Templatfasern durch einen kontinuierlichen Spleinprozess erfolgt. Bei Durchmessern von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern haben diese ebenso wie die resultierenden Nanoröhrchen Längen von vielen Metern. Mittels dieses Prozesses lassen sich Nanoröhrchen zu Geweben verarbeiten.

1.4 Nanoröhrchen durch Benetzung

Die bisher bekannten templatbasierten Präparationsmethoden für Nanoröhrchen unterliegen erheblichen Einschränkungen: Viele interessante Materialien, beispielsweise Komposite oder Hochleistungspolymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyetheretherketon (PEEK), lassen sich bislang nicht zu Nanoröhrchen formen. Die Möglichkeiten, während der Herstellung der Nanoröhrchen in kontrollierter Weise eine spezifische Morphologie in den Wänden zu erzeugen, sind sehr begrenzt. Dabei ist gerade dies eine wesentliche Voraussetzung für eine Funktionalisierung. Ist beispielsweise die Feinstruktur der Röhrchenwände an die Diffusionslängen von induzierten Ladungen beziehungsweise Exzitonen angepasst, könnten Nanoröhrchen als hocheffiziente Komponenten in Solarzellen oder Leuchtdioden verwendet werden. Im Falle dünner Filme auf ebenen Substraten konnten die Vorteile maßgeschneiderter Morphologien bereits demonstriert werden.^{31,32,33} Nanoröhrchen, deren Wände eine spezifische Porosität beziehungsweise Rauigkeit aufweisen, verfügen über eine vergrößerte spezifische Oberfläche. Dies ist für eine Reihe von Anwendungen in den Bereichen Katalyse, Speicherung, Separation oder Sensorik ausgesprochen vorteilhaft.

Ein neu zu entwickelndes Verfahren zur Präparation von Nanoröhrchen sollte folglich das Spektrum verarbeitbarer Materialien erweitern und die kontrollierte Erzeugung von Feinstrukturen in den Röhrchenwänden ermöglichen. Eine derart universelle Methode muss auf einem ebenso universellen physikalischen Phänomen beruhen. Benetzung erscheint hierfür in besonderer Weise geeignet: Es ist seit langem bekannt, dass Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenenergie auf Substraten mit einer hohen Oberflächenenergie bereitwillig spreiten und dabei häufig mesoskopische *precursor*-Filme auftreten.³⁴ Es ist anzunehmen, dass bei der Benetzung poröser Template mit hoher Oberflächenenergie ähnliche Phänomene eine Rolle spielen und die Porenwände mit einem dünnen benetzenden Film bedeckt werden. Wird das System in diesem Zustand eingefroren, bleiben Nanoröhrchen erhalten. Hierfür besonders geeignet sind polymerhaltige Schmelzen und Lösungen, da sie eine niedrige Oberflächenenergie besitzen,³⁵ Strukturbildungsprozesse aufgrund ihrer hohen Viskosität auf experimentell gut handhabbaren Zeitskalen ablaufen und sie durch Abkühlen oder Verdampfen eines als Weichmacher wirkenden Lösungsmittels verfestigt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass sich mittels des universellen Prinzips der Benetzung poröser Template alle in flüssigem Zustand verarbeitbaren Polymere oder polymerhaltigen Flüssigkeiten zu Nanoröhrchen formen lassen. Als Beispiele für die Leistungsfähigkeit und Universalität der Methode dienen mit bisher bekannten Verfahren nicht nanostrukturierbare Hochleistungspolymere wie PTFE oder PEEK. Ferner soll untersucht werden, ob mit Polymeren als Trägermaterial weitere Komponenten, die selber keine niedrige Oberflächenenergie besitzen, in die Röhrchenwände eingebracht werden können. Die Möglichkeit, derartige Komposite zu verarbeiten, dürfte völlig neue Perspektiven für die Funktionalisierung von Nanoröhrchen eröffnen.

1.5 Phasenübergänge in den Röhrenwänden

Das zweite wichtige Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung von Phasenübergängen in den Röhrenwänden. Um Informationen über den Templat–Benetzungsprozess an sich zu gewinnen, erscheint es am sinnvollsten, zunächst die Struktur ausgewählter Modellsysteme zu charakterisieren. Bei der Präparation der Nanoröhren werden in der Regel vom Gleichgewicht weit entfernte Zustände eingefroren. Unter genau definierten Bedingungen herbeigeführte Phasenübergänge erlauben allerdings die kontrollierte Ausbildung von Wandmorphologien. Als exemplarische Beispiele bieten sich die Kristallisation eines teilkristallinen Polymers sowie Entmischung kombiniert mit kontrollierter Morphologie–Reifung in Komposit–Nanoröhren aus folgenden Gründen an:

- Es existieren geeignete experimentelle Techniken zur Untersuchung der erzeugten Feinstrukturen in den Röhrenwänden: Für teilkristalline Nanoröhren Röntgenbeugung, für Komposit–Nanoröhren Elektronenmikroskopie.
- Da keine geeigneten Methoden zur *in situ*–Untersuchung der Benetzungs–Kinetik zur Verfügung stehen, ist dies die naheliegendste Strategie zur Gewinnung von Informationen über den Benetzungsprozess an sich.
- Bislang ist völlig unbekannt, welche Auswirkungen die Röhrengeometrie auf Strukturbildungsprozesse in den Röhrenwänden hat. Die durch sie gegebenen räumlichen Einschränkungen unterscheiden sich erheblich von denen anderer Systeme wie dünner ebener Filme. Insbesondere die Wandkrümmung von Nanoröhren mit Durchmessern von einigen zehn bis einigen 100 Nanometern besitzt eine geeignete Größenordnung, um durch mesoskopische Korrelationslängen gekennzeichnete Strukturbildungsprozesse zu beeinflussen.
- Phasenübergänge und die so mögliche definierte Erzeugung spezifischer Wandmorphologien sind ein vielversprechender Zugang zu maßgeschneiderten Nanoröhren.

Die Eigenschaften teilkristalliner Polymere, von denen etliche von großer technischer Bedeutung sind, hängen in hohem Maße von der Struktur der kristallinen Bereiche ab. Folglich ist das Verständnis der bei der Herstellung von Nanoröhren aus teilkristallinen Polymeren auftretenden Kristallisationsprozesse essentiell. Insbesondere der Nachweis einer Textur wäre wissenschaftlich von großem Interesse, da eine Vorzugsorientierung der Kristallite eine Voraussetzung für die Verwendung derartiger Nanoröhren als Bauteile in nanoelektromechanischen Systemen ist. Als teilkristallines Modellpolymer wurde für diese Arbeit Polyvinylidenfluorid (PVDF) ausgewählt. PVDF ist aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften einiger kristalliner Modifikationen sowie seines großen Anwendungspotentials im Bereich der Stofftrennung von erheblicher Bedeutung.³⁶

Ein weiterer vielversprechender Zugang zu funktionalisierten Nanoröhren ist die kontrollierte Erzeugung einer Phasenmorphologie durch die Entmischung von Systemen, die inkompatible oder teilkompatible Komponenten enthalten, in den Röhrenwänden. Mit der Bil-

dung koexistierender Phasen setzt auch eine Reifung der Phasenmorphologie ein. Die charakteristischen Korrelationslängen des Systems werden dabei größer. Sowohl die räumlichen Beschränkungen durch die Geometrie der Röhrchenwände wie auch die Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen dürften den Strukturbildungsprozess in hohem Maße beeinflussen. Das Einfrieren des Reifungsprozesses zu einem ausgewählten Zeitpunkt führt zum Erhalt einer diesem Reifungsstadium entsprechenden Morphologie. Eine aus einer Phasenseparation resultierende Feinstruktur besitzt eine große interne Grenzfläche, und ihre systemspezifischen Korrelationslängen sind durch die Reifungsbedingungen einstellbar. Dies könnte die gesuchte Möglichkeit sein, die Wandmorphologie an die charakteristischen Diffusionslängen von innerhalb der Röhrchenwände stattfindenden Transportprozessen anzupassen. Das selektive Entfernen einer Komponente aus den Röhrchenwänden könnte ferner einen Zugang zu aus der zweiten Komponente bestehenden Rest-Nanoröhrchen darstellen, die eine spezifische Nanorauigkeit oder Nanoporosität aufweisen. Als Modellsysteme zur Untersuchung von Phasenseparation und Reifung in den Röhrchenwänden wurden für diese Arbeit Polylactid/Palladium-Mischungen ausgewählt. Erstens ist das Phasenverhalten eines Polymer/Metall-Kompositsystems in einer begrenzenden Geometrie ein faszinierendes Grundlagenproblem. Zweitens ist dieses System aufgrund der Tatsache, das eine Komponente aus Schweratomen besteht, elektronenmikroskopisch hervorragend charakterisierbar. Drittens könnte über dieses Modellsystem die Herstellung von strukturierten Palladium-Nanoröhrchen gelingen, die für Anwendungen in den Bereichen Katalyse, Wasserstoffspeicherung und Sensorik ein beachtliches Potential besitzen.

2. Benetzung als universelle Herstellungsmethode für Nanoröhrchen

2.1 Benetzung ebener Substrate

2.1.1 Partielle Benetzung und Spreitung

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit in Kontakt mit einem ebenen Substrat, kann Benetzung auftreten. Für das Benetzungsgleichgewicht lassen sich zwei qualitativ verschiedene Situationen unterscheiden: Partielle Benetzung und vollständige Benetzung oder Spreitung. Zur quantitativen Beschreibung des Benetzungsprozesses verwendet man den sogenannten Spreitungsparameter S :

$$S = \gamma_{s,v} - (\gamma_{s,l} + \gamma_{l,v})$$

Dabei ist $\gamma_{s,v}$ die Oberflächenspannung des Substrates, $\gamma_{s,l}$ die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit und $\gamma_{l,v}$ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Ist S negativ, findet partielle Benetzung statt. Dann führt das Gleichgewicht zwischen den am Rand des Tropfens angreifenden Grenzflächenspannungen dazu, dass der Tropfen mit dem Substrat einen definierten Kontaktwinkel ϑ ausbildet. Hierbei handelt es sich um den Winkel zwischen der Tropfenoberfläche und der Substratoberfläche an der ternären Grenzlinie Substrat/Flüssigkeit/Luft (Abbildung 2.1). Konventionsgemäß spricht man von partieller Benetzung, wenn ϑ größer als 0° , aber kleiner als 90° ist, von Nicht-Benetzung hingegen, wenn ϑ größer als 90° ist. Der Zusammenhang zwischen ϑ und den Grenz- bzw. Oberflächenspannungen wird durch die sogenannte Young-Gleichung hergestellt:

$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \cos \vartheta$$

Ist S positiv, kann die Young-Gleichung nicht mehr erfüllt werden. Dann ist der Kontaktwinkel gleich null, und es kommt spontan zur vollständigen Benetzung oder Spreitung. Die Flüssigkeit bildet dann einen das Substrat bedeckenden Film. Da die Adhäsionsarbeit gleich $\gamma_{s,v} + \gamma_{l,v} - \gamma_{s,l}$ und die Kohäsionsarbeit gleich $2\gamma_{l,v}$ ist, entspricht S der Differenz aus Adhäsions- und Kohäsionsarbeit. Spreitung findet somit statt, wenn die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Substrat größer als die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit sind. Dies ist in der Regel der Fall, wenn das Substrat aus einem anorganischen Material und die Flüssigkeit aus Polymeren besteht.³⁵

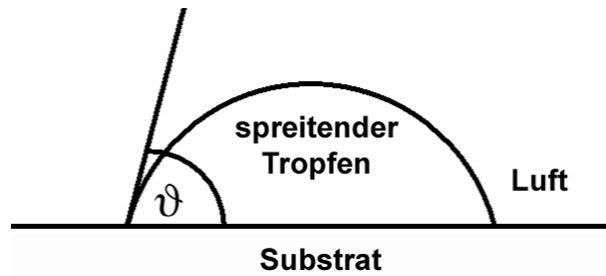


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines flüssigen Tropfens auf einem ebenen Substrat. Der Kontaktwinkel ϑ ist der Winkel zwischen der Tropfenoberfläche und der Substratoberfläche an der ternären Grenzlinie Substrat/Flüssigkeit/Luft

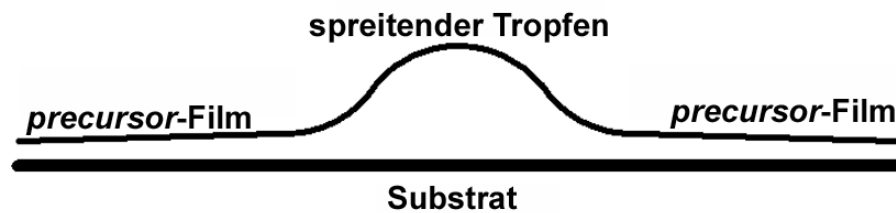


Abbildung 2.2: Schema eines spreitenden Tropfens mit einem *precursor*-Film.

Findet der Spreitungsprozess auf einem Substrat statt, dessen laterale Ausdehnung ausreichend groß ist, existieren zwei Grenzfälle für die Gleichgewichtsstruktur des gespreiteten Films. Dieser kann entweder geschlossen sein und dabei eine endliche Fläche bedecken (*pancake*-Struktur)^{34,37,38} oder in Form eines Oberflächengases vorliegen.^{38,39} Im ersten Fall dominiert die Kohäsion innerhalb des Films, in letzterem Fall die Oberflächendiffusion.

Benetzungsphänomene werden in diversen Monographien⁴⁰ und Übersichtsartikeln^{34,41} ausführlich diskutiert.

2.1.2 Precursor-Filme

Insbesondere im Falle viskoser Flüssigkeiten wie beispielsweise flüssigen Polymeren findet der Spreitungsprozess auf einer so langen Zeitskala statt, dass das Gleichgewicht innerhalb experimentell realisierbarer Beobachtungszeiträume nicht erreicht wird.⁴¹ Dafür kann die Spreitungsdynamik hervorragend untersucht werden. Der bemerkenswerteste Befund ist das von Joanny³⁷ und de Gennes³⁴ vorhergesagte Auftreten sogenannter *precursor*-Filme. Deren experimenteller Nachweis für solche Flüssigkeiten, bei denen aufgrund ihrer Nichtflüchtigkeit ein Materietransport über die Gasphase ausgeschlossen werden kann, gelang erstmals Ausserré et al.⁴² Ein *precursor*-Film mit einer Dicke von einigen Ångström bis zu einigen zehn Nanometern bildet sich um den spreitenden makroskopischen Tropfen herum und bedeckt lateral große Bereiche des Substrates bis in die Größenordnung von Quadratzentimetern (Abbildung 2.2). Während des Spreitens wird dabei immer mehr Materie aus dem makroskopischen Tropfen, dessen Höhe dabei abnimmt, in den *precursor*-Film überführt.

Mit zunehmender Entfernung vom makroskopischen Tropfen wurde sowohl eine kontinuierliche³⁹ als auch eine stufenweise Abnahme der Filmdicke beobachtet, wobei die Stufenhöhe einer molekularen Monolage entsprach.⁴³ Im Falle von Polymeren mit Molekulargewichten oberhalb des Schwellenwertes für das Auftreten von Verschlaufungen entsprachen die Filmdicken in größerer Entfernung zum makroskopischen Tropfen der Dicke einer Monomereinheit und waren deutlich kleiner als die Gyrationenradien.^{38,39,44} Die Polymerketten im *precursor*-Film bilden somit keine Gauß-Knäuel, sondern liegen flach auf dem Substrat. Allerdings wurde von Bruinsma⁴⁵ vorhergesagt und von Silberzan und Léger⁴⁶ experimentell gezeigt, dass sich direkt am makroskopischen Tropfen ein Bereich des *precursor*-Filmes ausbilden kann, dessen Dicke in der Größenordnung der Gyrationenradien der betreffenden Polymere liegt. Die Zeitabhängigkeit der radialen Ausdehnung $R(t)$ der *precursor*-Filme wird allgemein durch ein Diffusionsgesetz des Typs

$$R(t) = \sqrt{Dt}$$

beschrieben, solange ein makroskopischer Tropfen als Reservoir fungiert.^{44,47} Dabei ist t die Zeit und D eine Diffusionskonstante. Dies gilt laut Silberzan und Léger auch für das Wachstum des mesoskopischen Film-Bereiches.⁴⁶

Die Struktur und die Dynamik von *precursor*-Filmen mit mesoskopischen Dicken lassen sich nicht mehr ausschließlich mit Hilfe der Grenzflächenspannungen und makroskopischer Phänomene wie der Ausbildung von Kontaktwinkeln oder von Gradienten des Laplace-Druckes erklären. Zusätzlich müssen langreichweitige intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Substrat und benetzender Flüssigkeit berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Einführung eines zusätzlichen Beitrages zur freien Energie des Systems, dem sogenannten *disjoining pressure* Π .^{48,49} Allerdings kann das System immer noch als kontinuierlich betrachtet werden. Als Triebkraft für die Spreitung gelten Gradienten von Π . Anschaulich kann Π als derjenige Druck aufgefasst werden, der angewendet werden muss, um eine Änderung der Filmdicke zu verhindern.⁴¹ Schließlich müssen auch kurzreichweitige intermolekulare Wechselwirkungen in die Modelle zur Beschreibung von *precursor*-Filmen mit einbezogen werden, wenn die Filmdicke vergleichbar mit der Höhe molekularer Monolagen wird. Allgemein hängen die Eigenschaften der *precursor*-Filme in hohem Maße von der Natur des Substrates ab, auf dem die Spreitung stattfindet.⁴⁷

2.2 Krümmungs-Effekte

In Systemen, deren Abmessungen vergleichbar oder kleiner als deren spezifische Korrelationslängen sind, ist das Auftreten von *confinement*-Effekten zu erwarten. Bei der Ausbildung mesoskopischer Filme auf den Wänden von Nanoporen kann allerdings auch die Wandkrümmung eine solche Größenordnung erreichen, dass diese die Strukturbildung beeinflusst. So kommt es beim Einbringen eines Polymers in eine räumlich begrenzende Geometrie durch die damit verbundene Einschränkung des zugänglichen Konformationsraumes zu einer Entropieab-

nahme. Diese fällt jedoch, wie Yaman et al.⁵⁰ vorhersagten, in einer Hohlzylinder-Geometrie geringer aus als im Falle eines planaren, dünnen Films. Folglich ist die Benetzung einer gekrümmten Porenwand thermodynamisch günstiger als die eines ebenen Substrates.

2.3 Poröse Template mit hoher Oberflächenenergie

Um auf der Basis der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Phänomene mittels Benetzung poröser Template Nanoröhrchen herstellen zu können, ist die Verfügbarkeit geeigneter Templatstrukturen essentiell. Polymere oder polymerhaltige Flüssigkeiten zählen in der Regel, wie allgemein organische Stoffe, zur Gruppe der Materialien mit niedriger Oberflächenenergie. Anorganische Materialien besitzen üblicherweise eine hohe Oberflächenenergie.⁵¹ Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenenergie spreiten grundsätzlich auf festen Hochenergie-Oberflächen.³⁵ Eine wichtige Voraussetzung für die Nanoröhrchen-Präparation durch Benetzung poröser Template ist folglich, dass deren Poreninnenwände eine hohe Oberflächenenergie aufweisen. Poröse Membranen aus Polymeren, die für Templat-Synthesen erfolgreich eingesetzt wurden,²⁵ scheiden somit aus. Dafür existieren mit porösem Aluminiumoxid (Al_2O_3) und makroporösem Silizium (Si) zwei den Anforderungen optimal entsprechende Materialsysteme. In beiden Fällen bestehen die Poreninnenwände aus Oxiden, da im Falle des makroporösen Siliziums bereits durch Kontakt mit Luftsauerstoff eine Oxidschicht gebildet wird. Poröses Al_2O_3 mit einer ungeordneten Porenstruktur ist seit langem kommerziell erhältlich und relativ preisgünstig. Für eine systematische Untersuchung der Benetzung der Porenwände ist es allerdings vorteilhaft, geordnete Porenstrukturen zu verwenden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Poren gerade gewachsen, parallel zueinander angeordnet und nicht untereinander verbunden sind. Weiterhin besitzen sie sowohl hinsichtlich des Porendurchmessers D_p als auch der Porentiefe T_p eine enge Größenverteilung. Sowohl Al_2O_3 als auch Si erlauben die Herstellung hochgeordneter poröser Strukturen, wobei ein breiter Porengrößenbereich abgedeckt wird.

Masuda und Fukuda berichteten 1995 erstmals über das Auftreten von Selbstorganisation während des elektrochemischen Ätzens von Al_2O_3 .⁵² Mittels eines Zweistufenprozesses⁵³ ist geordnetes poröses Al_2O_3 mit einem polykristallinen Ordnungsgrad und Domänengrößen im Bereich einiger Mikrometer realisierbar, wobei die Gitterkonstante über den beim Ätzprozess verwendeten Elektrolyten einstellbar ist.^{54,55} Die Dispersitäten der Porendurchmesserverteilungen betragen dabei acht Prozent. Durch Kombination von lithographischen Methoden mit Selbstorganisation sind auch Al_2O_3 -Strukturen mit monokristallinem Ordnungsgrad zugänglich, die Dispersitäten der Porendurchmesserverteilungen von nur zwei Prozent aufweisen.^{56,57}

Makroporöses Si wird nach einem von V. Lehmann und H. Föll entwickelten Verfahren hergestellt.⁵⁸ Es basiert auf einer Kombination einer photolithographischen Vorstrukturierung, durch die die Gitterkonstante festgelegt wird, mit einer elektrochemischen Ätzung. Hochgeordnete Porenarrays mit Porendurchmessern im Bereich zwischen 370 nm und 4 μm sind zugänglich. Die Dispersitäten der Porendurchmesserverteilungen liegen unterhalb von einem Prozent.⁵⁹

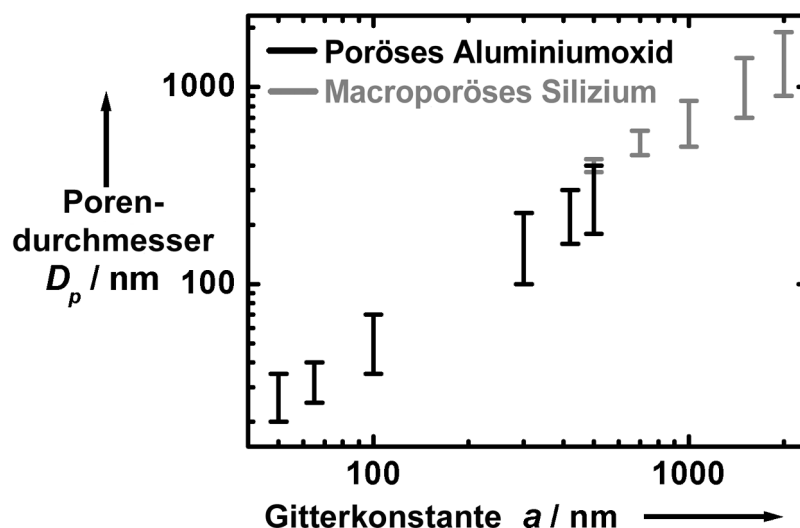


Abbildung 2.3: Übersicht über die gegenwärtig für geordnetes poröses Al₂O₃ und Si im Submikrometerbereich realisierbaren Gitterkonstanten und Porendurchmesser. Abbildung von R.B. Wehrspohn.

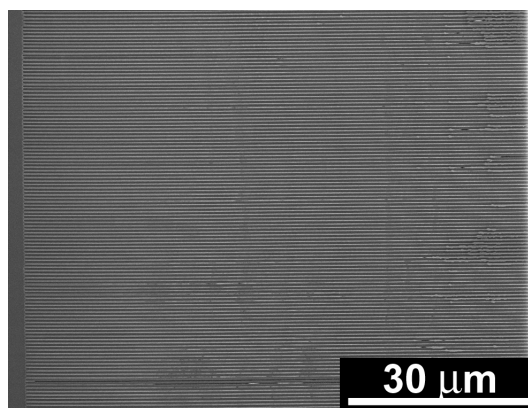


Abbildung 2.4: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch makroporöses Si (Gitterkonstante 700 nm, $D_p = 600$ nm, $T_p = 100$ µm). Abbildung von Stefan Schweizer.

Durch chemisches Aufweiten können die Porendurchmesser nach dem eigentlichen Ätzen auf kontrollierbare Weise vergrößert werden. Abbildung 2.3 zeigt eine Übersicht über die gegenwärtig für geordnetes poröses Al₂O₃ und Si realisierbaren Gitterkonstanten und Porendurchmesser. Mit Al₂O₃ wird der Durchmesserbereich von 20 nm bis 400 nm, mit Si der Bereich von 370 nm bis zu einigen Mikrometern abgedeckt. Dabei sind Aspektverhältnisse bis 10000 im Falle von Al₂O₃ und bis zu 400 im Falle von Si erreichbar. In Abbildung 2.4 ist als Beispiel der Querschnitt eines Si-Templates dargestellt.

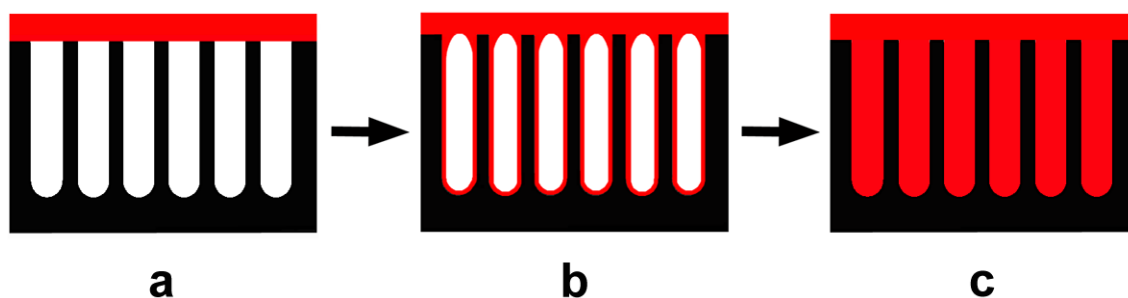


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen oder polymerhaltigen Lösungen. (a) Die Flüssigkeit wird in Kontakt mit dem Templat gebracht. (b) Die Porenwände werden in Sekunden mit einem mesoskopischen Film der Flüssigkeit bedeckt. (c) Eine komplette Befüllung des Poreninnenraumes erfolgte nicht.

2.4 Ausbildung von Nanoröhrchen in Templatporen

Die Benetzung poröser Template erfolgte entweder durch Aufschmelzen von Polymeren auf den Templates oder durch Auftropfen von Polymerlösungen unter Umgebungsbedingungen. Die Polymerschmelze oder -lösung auf der Oberseite des Templates dient als Reservoir für die Benetzung der Poreninnenwände (Abbildung 2.5a). Die Poren mit einer Tiefe T_p von bis zu $100\ \mu\text{m}$ wurden innerhalb von Sekunden mit einem mesoskopischen Film bedeckt (Abbildung 2.5b). Die Benetzung läuft auf einer für Polymere ungewöhnlich kurzen Zeitskala ab: Nanoröhrchen konnten sogar durch Aufschleudern von polymerhaltigen Lösungen auf mit 3000 Umdrehungen pro Minute rotierende Aluminiumoxid-Membranen präpariert werden. Verfestigt sich die benetzende Flüssigkeit, bleiben in den Templatporen Nanoröhrchen erhalten. Hierzu können Schmelzen teilkristalliner Polymere unter die Kristallisationstemperatur und Schmelzen amorpher Polymere unter die Glasübergangstemperatur abgekühlt werden. In polymerhaltigen Lösungen fungiert das flüchtige, niedermolekulare Lösungsmittel als Weichmacher. Verringert sich dessen Anteil durch Verdampfen, kann bei teilkristallinen Polymeren Kristallisation einsetzen, während amorphe Polymere verglasen. Eine komplette Befüllung des Poreninnenraumes (Abbildung 2.5c) mit der benetzenden Flüssigkeit wurde in keinem Fall beobachtet.

Die Triebkraft für den Spreitungsprozess, der zur Ausbildung des mesoskopischen Flüssigkeitsfilms auf der gesamten Fläche der Poreninnenwände selbst bei Porentiefen von $100\ \mu\text{m}$ führt, ist Adhäsion. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei einzelnen Systemen Chemisorption stattfindet und chemische Bindungen zwischen in der benetzenden Flüssigkeit vorhandenen Spezies und terminalen Funktionalitäten der Porenwände entstehen. Dominierend dürften jedoch van der Waals-Kräfte sein. Diese können als langreichweitige intermolekulare Wechselwirkungen auch über Distanzen von mehreren Nanometern agieren, wobei die beteiligten Teilchen nicht mehr in Phase polarisiert werden. Man spricht dann von retardierten van der Waals-Wechselwirkungen. Während im nicht-retardierten Fall eine Abhängigkeit des resultierenden Potentials vom Abstand r von r^{-6} angenommen wird, geht man im retardierten Fall von einer Abstandsabhängigkeit von r^{-7} aus.⁴⁹

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei der Beschreibung von *precursor*-Filmen auf ebenen Substraten den langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen in Form des *disjoining pressure* II eine wichtige Rolle zugeschrieben wird. Sie wirken darauf hin, dass die Filmdicke größer als eine molekulare Monolage im Falle niedermolekularer Substanzen beziehungsweise einer flach auf dem Substrat liegenden Polymerkette im Falle einer polymerhaltigen Flüssigkeit wird. Zwischen dem Spreiten auf ebenen Substraten und der Benetzung von Poren besteht ein entscheidender Unterschied: Im ersten Fall kann die zu benetzende Fläche praktisch als unendlich betrachtet werden, während das Volumen des spreitenden Tropfens endlich ist. Im letzteren Fall steht die endliche Fläche der Poreninnenwand während des gesamten Benetzungsprozesses in Kontakt mit einem praktisch unendlich großen Volumen-Reservoir der spreitenden Flüssigkeit, nämlich dem auf der Templatoberfläche befindlichen Material. Dies hat zur Folge, dass sich innerhalb kurzer Zeit eine die Porenwände benetzende Schicht mit der hinsichtlich der kurz- und langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen beiden Phasen günstigsten Dicke ausbildet. Diese liegt generell im Bereich von 10 bis 40 nm. Es ist davon auszugehen, dass auch weitere Faktoren wie das Molekulargewicht der in der benetzenden Flüssigkeit enthaltenen Polymere oder die mittlere Kontaktfläche zwischen einem individuellen Polymermolekül und der Porenwand die Wanddicke beeinflussen.

Die vollständige Benetzung der Porenwände findet auf einer Zeitskala von höchstens einigen zehn Sekunden statt, wenn das benetzende Material in Form niedrigviskoser Schmelzen oder Lösungen in Kontakt mit dem Templat kommt. Die niedrige Viskosität scheint jedoch keine Voraussetzung für den eigentlichen Spreitungsprozess zu sein. PTFE ist aufgrund seiner extrem hohen Schmelze-Viskosität auch bei Temperaturen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes nicht in der Lage, viskos zu fließen.³⁶ Üblicherweise erfolgt die Verarbeitung dieses Polymers zu Formteilen, indem durch Polymerisation von Tetrafluorethylen direkt erhaltene PTFE-Partikel zusammensintern, ohne dass das PTFE dabei aufschmilzt. Die in Abschnitt 2.7 beschriebene Herstellung von Nanoröhrchen aus PTFE mit ultrahohem Molekulargewicht ist trotzdem möglich, wenn das Polymer an die Templatoberfläche angepresst wird. Durch den mechanischen Druck werden die PTFE-Ketten so nahe an diese herangebracht, dass die für die Spreitung verantwortlichen langreichweitigen intermolekularen Kräfte wirken können. Eine wichtige Folgerung aus dieser Beobachtung ist, dass die Ausbildung des die Porenwände bedeckenden mesoskopischen Filmes wahrscheinlich mittels Diffusion erfolgt. Bei aufgeschmolzenen Polymeren findet demzufolge lediglich der Transport der Moleküle aus dem Volumen in die Nähe der Templatoberfläche, wo die Triebkräfte der Spreitung zum Tragen kommen, durch viskoses Fließen statt. Dies dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang des gesamten Prozesses sein.

Wenn die Wände der Templatporen mit einem mesoskopischen Film benetzt sind, entspricht dies wahrscheinlich einem thermodynamisch instabilen, kinetisch aber stabilen Zustand. Es ist eine plausible Annahme, dass eine vollständige Befüllung des Innenraumes mit dem Material, dass die Röhrchenwand bildet, dem Gleichgewicht entspricht. Die neue Grenzfläche zwischen der Röhrchenwand und der Luft bzw. dem Vakuum im Inneren der Nanoröhrchen verschwände

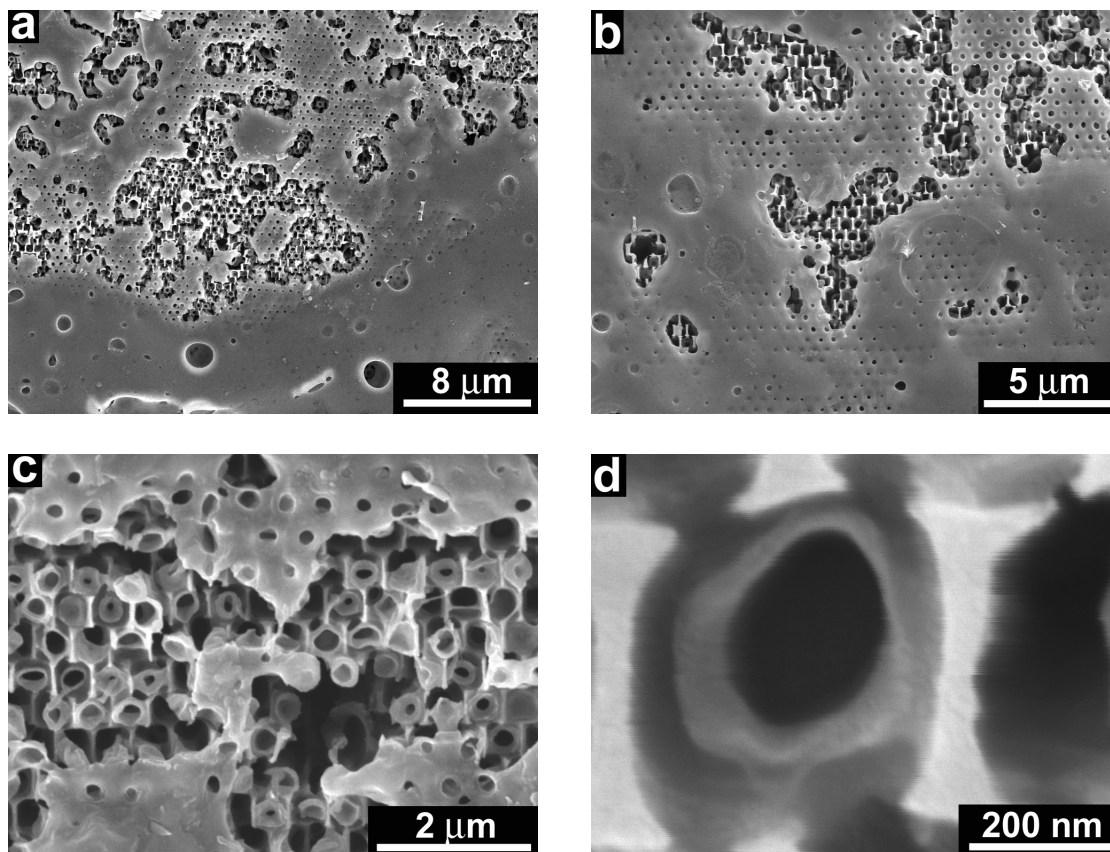


Abbildung 2.6: Rasterelektronenmikroskopie (REM) an mit Polymerlösungen benetzten Templaten. Aufnahmen der Oberseite eines mit einer 3,9prozentigen Lösung von PMMA ($M_w = 40300$ g/mol, $M_n = 38100$ g/mol) in CH_2Cl_2 benetzten Si-Templates. Die Porenwände wurden durch kurzes Ätzen in $\text{KOH}_{(aq)}$ zum Teil entfernt. (a), (b) Ein Teil der Templatoberseite ist mit einem PMMA-Film bedeckt, der an den Stellen, an denen sich Poren befinden, Löcher aufweist. Teilweise liegen die Öffnungen der mit einer mesoskopischen PMMA-Schicht benetzten Poren frei. (c), (d) Detailaufnahmen.

dann. Nachdem diese eine niedrige Grenzflächenenergie besitzt und die Wechselwirkungen mit der Porenwand keine Rolle mehr spielen, ist die Triebkraft für eine komplette Füllung wesentlich schwächer als die für das Spreiten auf der Hochenergie-Porenwand. Offensichtlich ist sie nicht groß genug, um die viskosen Kräfte innerhalb der Flüssigkeit zu überwinden.

2.5 Templatbenetzung mit polymerhaltigen Lösungen

Benetzt man unter Umgebungsbedingungen poröses Aluminiumoxid oder makroporöses Silizium mit einer Lösung, die zumindest ein Polymer enthält, spreitet diese auf den Porenwänden. Durch Verdunstung des Lösungsmittels wird der die Porenwände bedeckende Film fest, und es bleiben Nanoröhrchen erhalten. Abbildung 2.6 zeigt die Oberseite eines Si-Templates, auf das aus einer Spritze eine 3,9prozentige Lösung von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 40300$ g/mol und einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 38100$ g/mol in Dichlormethan CH_2Cl_2 getropft wurde. CH_2Cl_2 ist mit

einer Siedetemperatur von 39°C neben Diethylether eines der leichtflüchtigsten gebräuchlichen Lösungsmittel. Nach dessen Verdampfen wurde der PMMA-Film, der sich auf der Oberseite des Templates gebildet hatte, mit einem Skalpell größtenteils entfernt. Durch Behandlung der Probe mit 50°C warmer gesättigter wässriger Kalilauge für 100 s wurde ein Teil der Porenwände weggeätzt. In den Abbildungen 2.6a und b ist zu erkennen, dass ein Teil der Templat-Oberseite noch vollständig von einer PMMA-Schicht bedeckt ist. Dort, wo sich Porenöffnungen befinden, weist der PMMA-Film Löcher auf. Einige Bereiche bestehen aus freigelegten Poren, die Nanoröhrchen enthalten. Deren Öffnungen sind deutlich sichtbar. Die Abbildungen 2.6c und d zeigen Details. Es ist offensichtlich, dass nur eine Benetzung der Porenwände, aber keine komplette Befüllung des Poreninnenraumes erfolgte.

Bei einem Teil der Probe wurde das Templat durch dreieinhalbstündige Behandlung in 50°C warmer Kalilauge vollständig entfernt. Die Abbildungen 2.7a und b zeigen Übersichtsaufnahmen von Querschnitten der erhaltenen Röhrchenanordnungen. Die Nanoröhrchen besitzen Längen von mehreren zehn Mikrometern. Ihre Wände weisen allerdings zahlreiche Poren und Defekte auf, wie aus den Abbildungen 2.7c bis f ersichtlich ist. Die Anordnung dieser Defekte scheint zumindest teilweise periodisch zu sein, was insbesondere in der Mitte von Abbildung 2.7d und in Abbildung 2.7f deutlich wird. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass bei Templat-Benetzung aus Lösung neben dem Spreiten auch andere Strukturbildungsprozesse wie beispielsweise Phasenseparation auftreten können. Bei der Ausbildung der Röhrchenwände dürfte es auch eine Rolle spielen, ob das Lösungsmittel für das verwendete Polymer bei der betreffenden Temperatur gut, schlecht oder ein θ -Lösungsmittel ist.

Um abzuschätzen, in welcher Größenordnung die Wanddicke liegt, wurde poröses Al_2O_3 ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 50 \text{ }\mu\text{m}$) mit einer zehnprozentigen Lösung von PS ($M_w = 250000 \text{ g/mol}$) in Toluol benetzt. Von der Probe wurden nach dem Anfärben mit Osmiumtetroxid Ultradünnschnitte angefertigt und transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 2.8). Die Wand des PS-Nanoröhrchens besitzt eine Stärke von etwa 10 nm.

2.6 Templatbenetzung mit Polymerschmelzen

Poröses Aluminiumoxid und makroporöses Silizium lassen sich mit Polymerschmelzen benetzen, indem die betreffenden Polymere in Kontakt mit den Templates auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der sie flüssig sind. Abbildung 2.9 zeigt hierfür mehrere Beispiele. Pulverförmiges PMMA ($M_n = 40000 \text{ g/mol}$) wurde eine Stunde bei einer Temperatur von 200°C zusammen mit makroporösem Si getempert und dann mit flüssigem Stickstoff schnell abgekühlt. Das überschüssige PMMA auf der Templatoberseite wurde danach mit einem Skalpell entfernt. Anschließend erfolgte eine weitere Reinigung der Templatoberseite durch Sputtern. Es ist deutlich erkennbar, dass die Innenwände der Poren mit einer Polymerschicht bedeckt sind (Abbildungen 2.9a und b). Der Querschnitt eines mit PVDF benetzten Si-Templates ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 50 \text{ }\mu\text{m}$) ist in Abbildung 2.9c gezeigt. PVDF-Pellets mit $M_w = 100000 \text{ g/mol}$

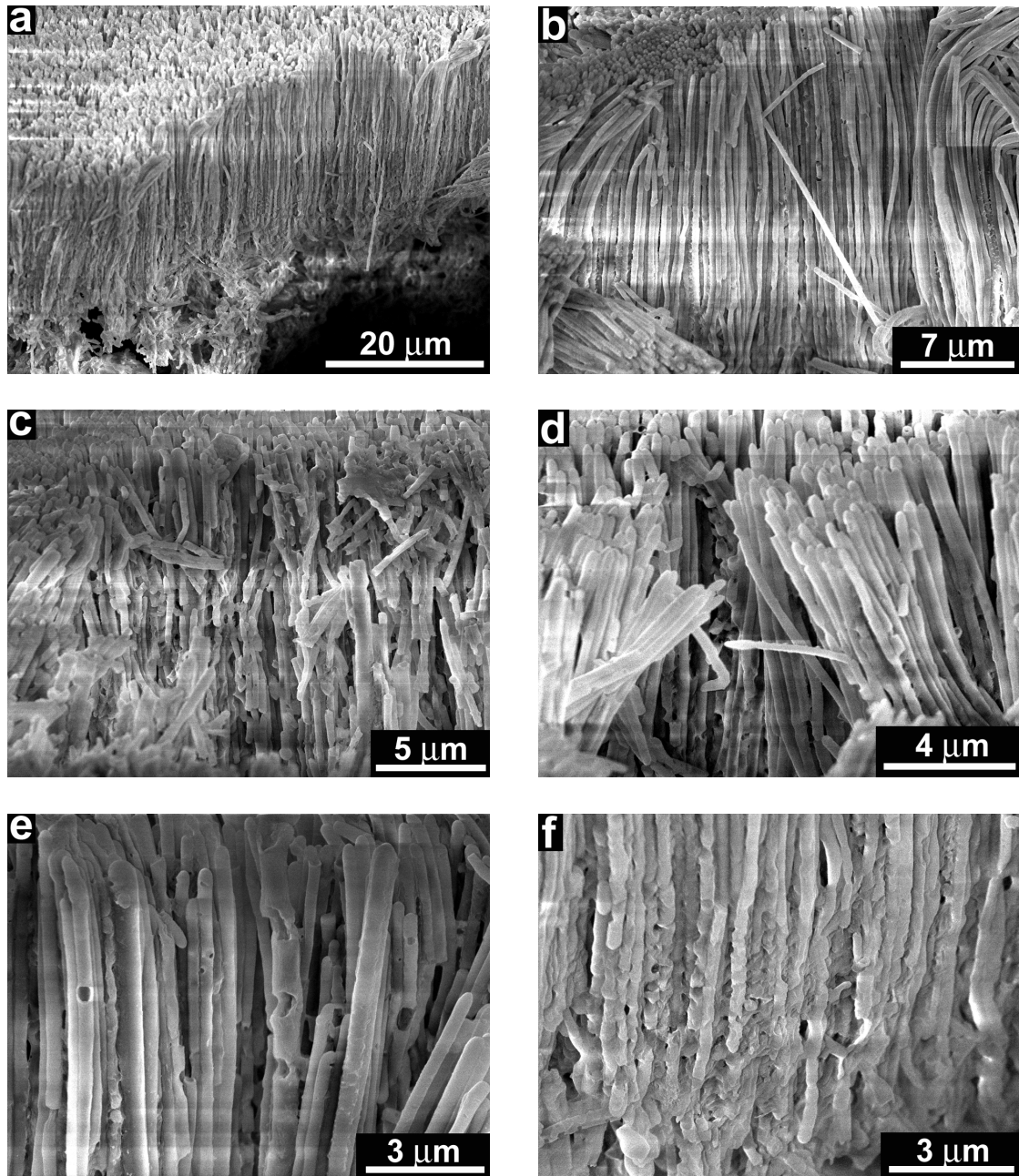


Abbildung 2.7: REM-Aufnahmen von PMMA-Nanoröhrchen aus derselben Probe wie der in Abbildung 2.6 gezeigten (PMMA: $M_w = 40300$ g/mol, $M_n = 38100$ g/mol) nach dem selektiven Entfernen des Templates. (a), (b) Übersichtsaufnahmen. (c)–(f) Details.

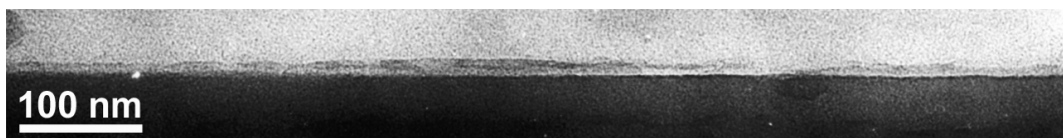


Abbildung 2.8: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an einem Ultradünnschnitt eines porösen Al_2O_3 -Templates, das mit einer zehnpromzentigen Lösung von PS ($M_w = 250000$ g/mol) in Toluol benetzt und danach 3 h 45 min mit Osmiumtetroxid angefärbt wurde. Der dunkle Bereich im unteren Bildteil ist die Porenwand aus Al_2O_3 , der helle Bereich im oberen Bildteil ist der Hohlraum im Inneren des Nanoröhrchens. Dazwischen kann man die Wand des PS-Nanoröhrchens erkennen.

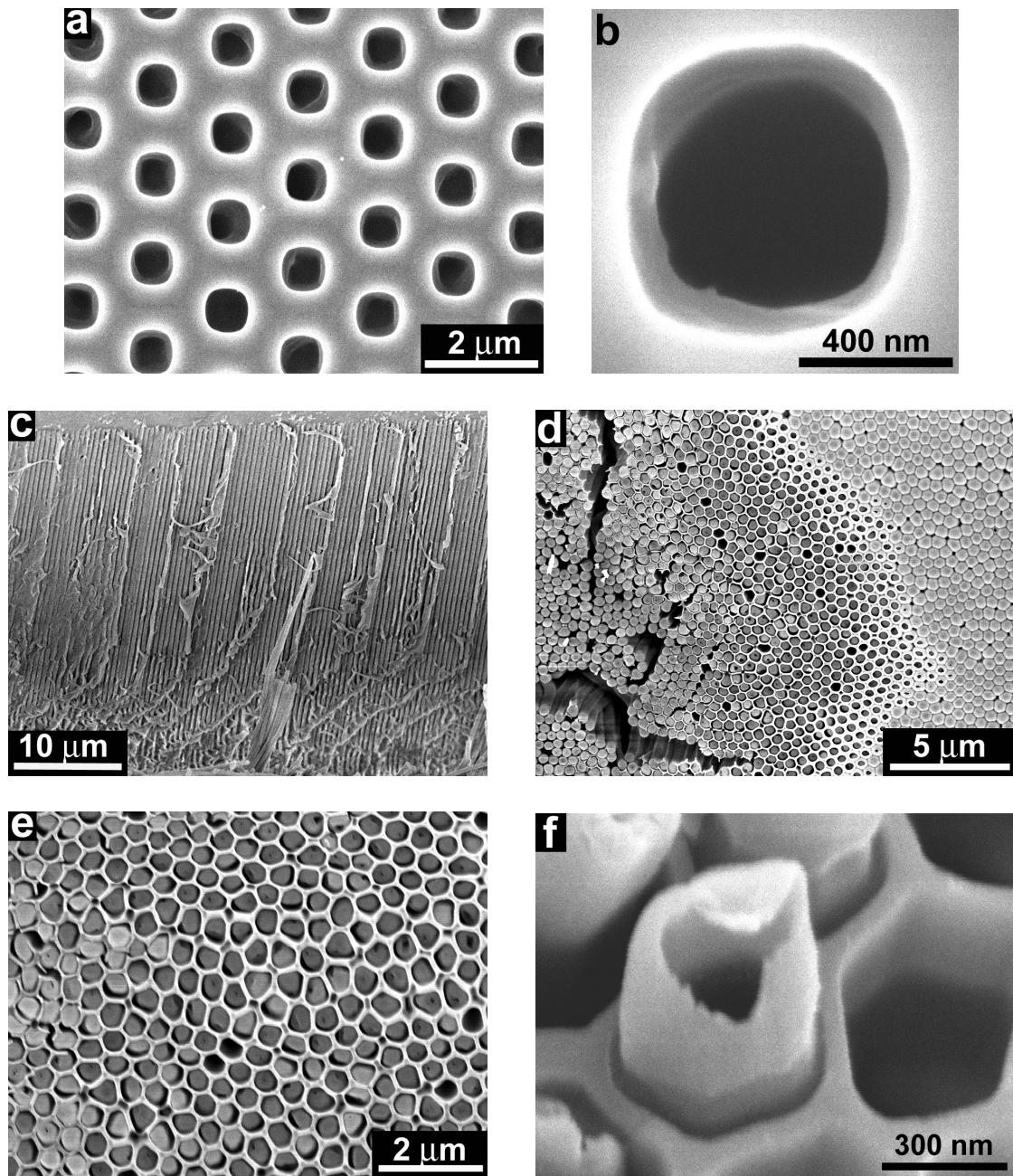


Abbildung 2.9: REM-Aufnahmen mit Polymerschmelzen benetzter Template. (a), (b) Porenöffnungen an der Oberseite von mit PMMA ($M_w = 40000$ g/mol) benetztem makroporösem Silizium. Die Herstellung erfolgte durch Aufbringen von pulverförmigem PMMA auf makroporöses Silizium und einstündiges Tempern bei 200°C. (c) Querschnitt durch ein mit PVDF benetztes Si-Templat. (d), (e) Unterseite eines mit PVDF benetzten Aluminiumoxid-Templates nach dem selektiven Wegätzen des Aluminiumsubstrates, auf dem sich die poröse Membran befand. Dadurch wurden die Sackenden der Poren und teilweise die Spitzen der PVDF-Nanoröhrchen freigelegt. (f) Spitze eines PS-Nanoröhrchens ($M_w = 881400$ g/mol, $M_n = 827700$ g/mol), dass durch Benetzung von porösem Aluminiumoxid mit einer PS-Schmelze bei 235°C für 100 Minuten präpariert wurde. Das Aluminiumsubstrat, auf dem sich die poröse Aluminiumoxid-Membran befand, wurde zur Freilegung der Spitzen der Nanoröhrchen mechanisch entfernt.

und $M_n = 38000$ g/mol wurden zwei Stunden bei 200°C auf dem Templat aufgeschmolzen. Das benetzte Templat wurde auf Raumtemperatur gekühlt und durchgebrochen. Dadurch konnten die gebildeten PVDF–Nanoröhrchen freigelegt werden. Offensichtlich erfolgte die Benetzung der Poreninnenwände mit dem Polymer gleichmäßig über die gesamte Porentiefe. Die Abbildungen 2.9d und e zeigen die Unterseite einer porösen Aluminiumoxid–Membran nach dem selektiven Entfernen des Aluminiumsubstrates, mit dem sie ursprünglich verbunden war. In Abbildung 2.9d kann man rechts freigelegte Sackenden der Poren mit noch intakten, aus Al_2O_3 bestehenden Wänden erkennen. In der Mitte und links sind die in den Poren befindlichen PVDF–Nanoröhrchen sichtbar. Abbildung 2.9e zeigt Details. Es ist offensichtlich, dass die Nanoröhrchen die Form der Templatporen reproduzieren. Die Benetzung des Templates erfolgte in diesem Fall durch 70minütiges Aufschmelzen von PVDF–Pellets bei 200°C .

Selbst Polystyrol (PS) mit hohem Molekulargewicht ($M_w = 881400$ g/mol, $M_n = 827700$ g/mol, Dispersität: 1,07) konnte zu Nanoröhrchen verarbeitet werden. Dazu wurden PS–Späne 100 Minuten bei 235°C auf einem porösen Aluminiumoxid–Templat ($D_p = 400$ nm, $T_p = 40$ μm) getempert. Um zu zeigen, dass Benetzung auf der gesamten Fläche der Porenwände von den Porenöffnungen bis zu den Porenböden erfolgte, wurde die mit PS benetzte poröse Aluminiumoxid–Membran mit einem Skalpell mechanisch von dem Aluminiumsubstrat, mit dem diese verbunden war, getrennt. Dann wurde die so freigelegte Unterseite der Membran, an der sich die Sackenden der Poren befanden, rasterelektronenmikroskopisch untersucht. In Abbildung 2.9f ist die Spitze eines aus einer Pore ragenden PS–Nanoröhrchens zu sehen. Diese stellt eine Replik des während der Präparation entfernten Bodens der Templatpore dar. Da das Nanoröhrchen beschädigt wurde, ist der innenliegende Hohlraum sichtbar. Die Wandstärke liegt in der Größenordnung von etwa 30 nm. Weiterhin erscheint der obere Teil des Nanoröhrchens heller als der in der Nähe der Porenwand befindliche Bereich. Ursache hierfür ist, dass der dunkler wirkende Streifen im Gegensatz zur darüberliegenden Röhrchenspitze nicht mit Gold beschichtet ist. Die Goldbeschichtung ist zur Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit während der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung erforderlich.

Die verwendeten hochgeordneten Template besitzen Sackporen, die an der Templatoberseite geöffnet, am gegenüberliegenden Ende aber verschlossen sind. Als Repliken der Poren sollten auch die Nanoröhrchen ein offenes und ein verschlossenes Ende aufweisen. Beim selektiven Entfernen der Template werden allerdings ihre Kappen oftmals abgebrochen, so dass die erhaltenen Röhrchensegmente beidseitig geöffnet sind. Abbildung 2.10 zeigt als Beispiel hierfür vier durch Adhäsion aneinanderhaftende PS–Nanoröhrchen ($M_w = 65000$ g/mol, $M_n = 64000$ g/mol, Dispersität: 1,02), die durch 20minütiges Aufschmelzen von PS–Spänen auf makroporösem Si ($D_p = 400$ nm, $T_p = 40$ μm) bei 200°C hergestellt wurden. Ihre Wände sind über eine Länge von mehreren zehn Mikrometern defektfrei. Die Enden des Röhrchenbündels mit den offenen Enden der Nanoröhrchen sind vergrößert abgebildet.

PS–Nanoröhrchen aus derselben Probe wie das in Abbildung 2.9f gezeigte mit $M_w = 881400$ g/mol und $M_n = 827700$ g/mol sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Das Templat wurde selektiv entfernt. In den Abbildungen 2.11a und b besitzen die Nanoröhrchen links

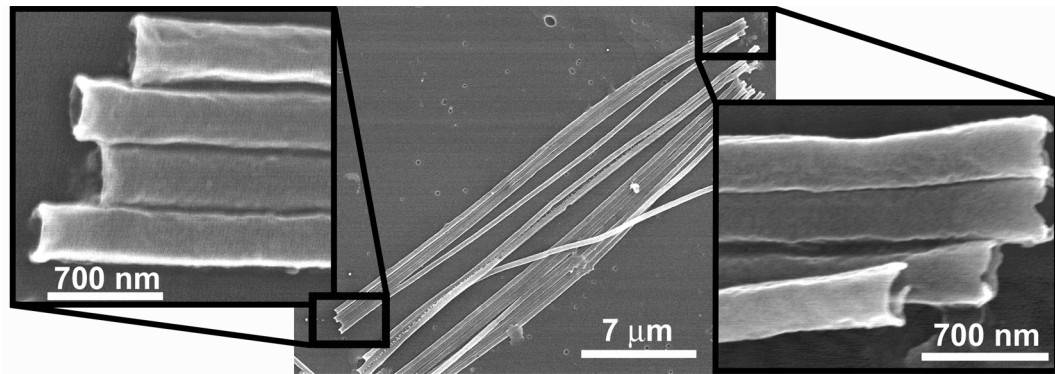


Abbildung 2.10: REM–Aufnahmen von PS–Nanoröhrchen ($M_w = 65000$ g/mol, $M_n = 64000$ g/mol, Dispersität: 1,02) auf einem Si–Wafer. Die offenen Enden der Nanoröhrchen sind vergrößert dargestellt. Die Nanoröhrchen wurden durch 20minütiges Aufschmelzen von PS–Spänen auf makroporösem Si ($D_p = 400$ nm, $T_p = 40$ µm) bei 200°C hergestellt.

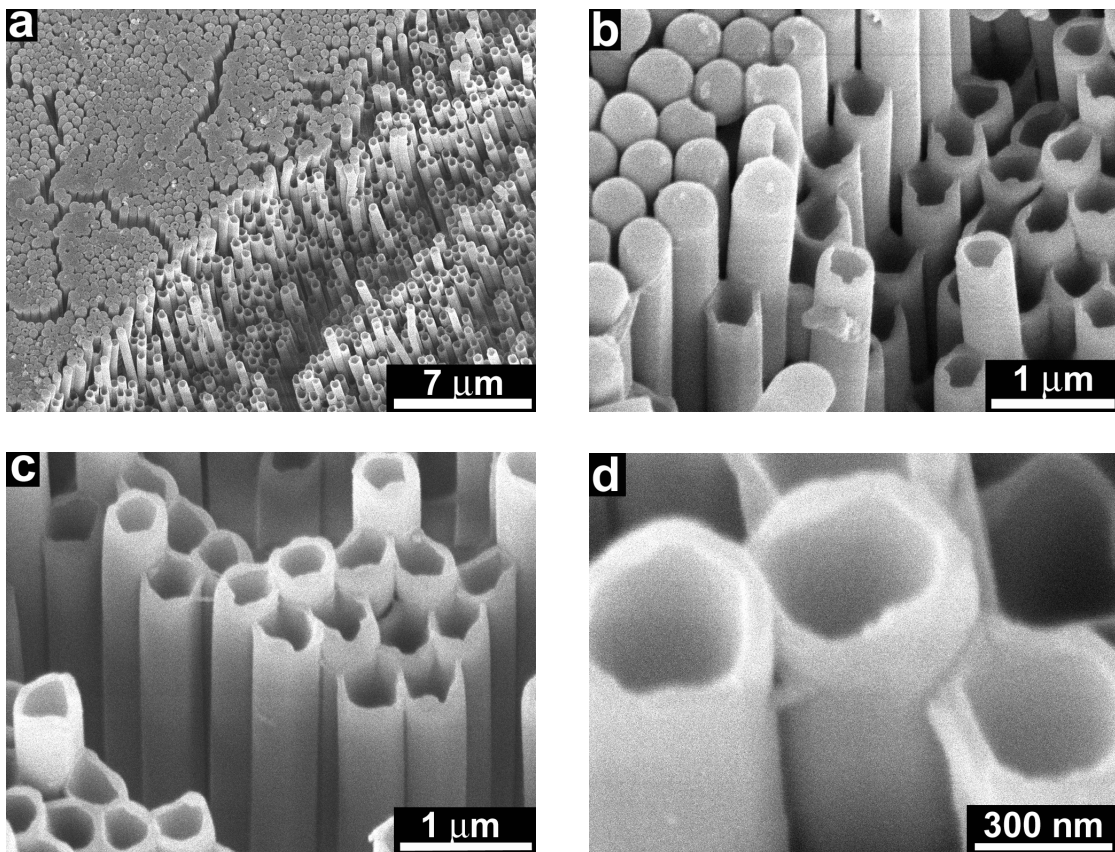


Abbildung 2.11: REM–Aufnahmen von PS–Nanoröhrchen ($M_w = 881400$ g/mol, $M_n = 827700$ g/mol, Dispersität: 1,07), hergestellt durch Benetzung von porösem Aluminiumoxid mit einer PS–Schmelze bei 235°C für 100 Minuten, nach dem selektiven Entfernen des Templates. (a), (b) Ein Teil der Nanoröhrchen besitzt noch die Kappen, die Repliken der Porenböden sind, bei einem anderen Teil sind diese während der Präparation abgebrochen. (c), (d) Details.

oben noch ihre die Böden der Templatporen abbildenden Kappen, während diejenigen rechts unten offene Enden haben. Die Abbildungen 2.11c und d zeigen Details.

2.7 Nanoröhrchen aus Hochleistungspolymeren

Technische Polymere, die sich von den sogenannten Strukturpolymeren durch herausragende mechanische Eigenschaften, höhere Elastizitätsmoduli, größere Schlagzähigkeit, geringeren kalten Fluss, hohe Dauerwärmebeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit, spezifische optische Eigenschaften oder eine besondere Biokompatibilität auszeichnen, werden als Hochleistungspolymere bezeichnet.⁶⁰ Ihre Herstellung erfolgt oft nur in relativ kleinen Mengen. Jedoch erzielen sie auf dem Markt aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich der jeweiligen Anwendungen hohe Preise. Derartige Materialien sind naturgemäß auch für die Nanotechnologie von beachtlichem Interesse. Allerdings sind sie gerade wegen ihrer besonderen Eigenschaften, wie beispielsweise Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln, mit konventionellen Methoden nicht oder nur sehr schwer nanostrukturierbar. Eine Stärke des auf Benetzung poröser Template beruhenden Verfahrens ist die Möglichkeit, mit herkömmlichen Methoden nicht nanostrukturierbare Polymere zu Nanoröhrchen zu formen. Dies konnte exemplarisch mittels der Herstellung von Nanoröhrchen aus PEEK und PTFE demonstriert werden.

PEEK ist ein teilkristallines Hochleistungspolymer mit einer maximalen Dauereinsatztemperatur von 250°C, dass in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich durch eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit auszeichnet.³⁶ Der Schmelzpunkt liegt bei 343°C. Die Valenzstrichformel einer PEEK–Repetiereinheit ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

Eine PEEK–Folie (Goodfellow, EK301025/2) wurde auf porösem Al₂O₃ ($D_p = 400$ nm, $T_p = 100$ µm) für 15 Minuten bei 380°C aufgeschmolzen und die Probe anschließend innerhalb von zwei Stunden auf 200°C abgekühlt. PEEK–Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen des Templates sind in Abbildung 2.13 gezeigt. Bei den Abbildungen 2.13a und b handelt es sich um Übersichtsbilder, auf denen man mehrere zehn Mikrometer lange Fasersegmente erkennen kann. Die Öffnungen parallel angeordneter PEEK–Nanoröhrchen sind in den Abbildungen 2.13c und d dargestellt. Die in Abbildung 2.13d zu sehende Feinstruktur auf den Röhrchenwänden ist ein durch die Beschichtung mit Gold entstandener Präparationsartefakt. Ein einzelnes Nanoröhrchen mit einem offenen Ende ist in Abbildung 2.13e zu sehen. Die Röhrchenwand ist glatt und frei von Defekten.

Da die Methode der Templat–Benetzung auf dem universellen Phänomen beruht, dass Flüssig-

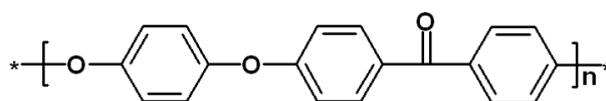


Abbildung 2.12: Valenzstrichformel einer PEEK–Repetiereinheit. Der systematische Name von PEEK lautet Poly(oxy-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylencarbonyl-1,4-phenyl).

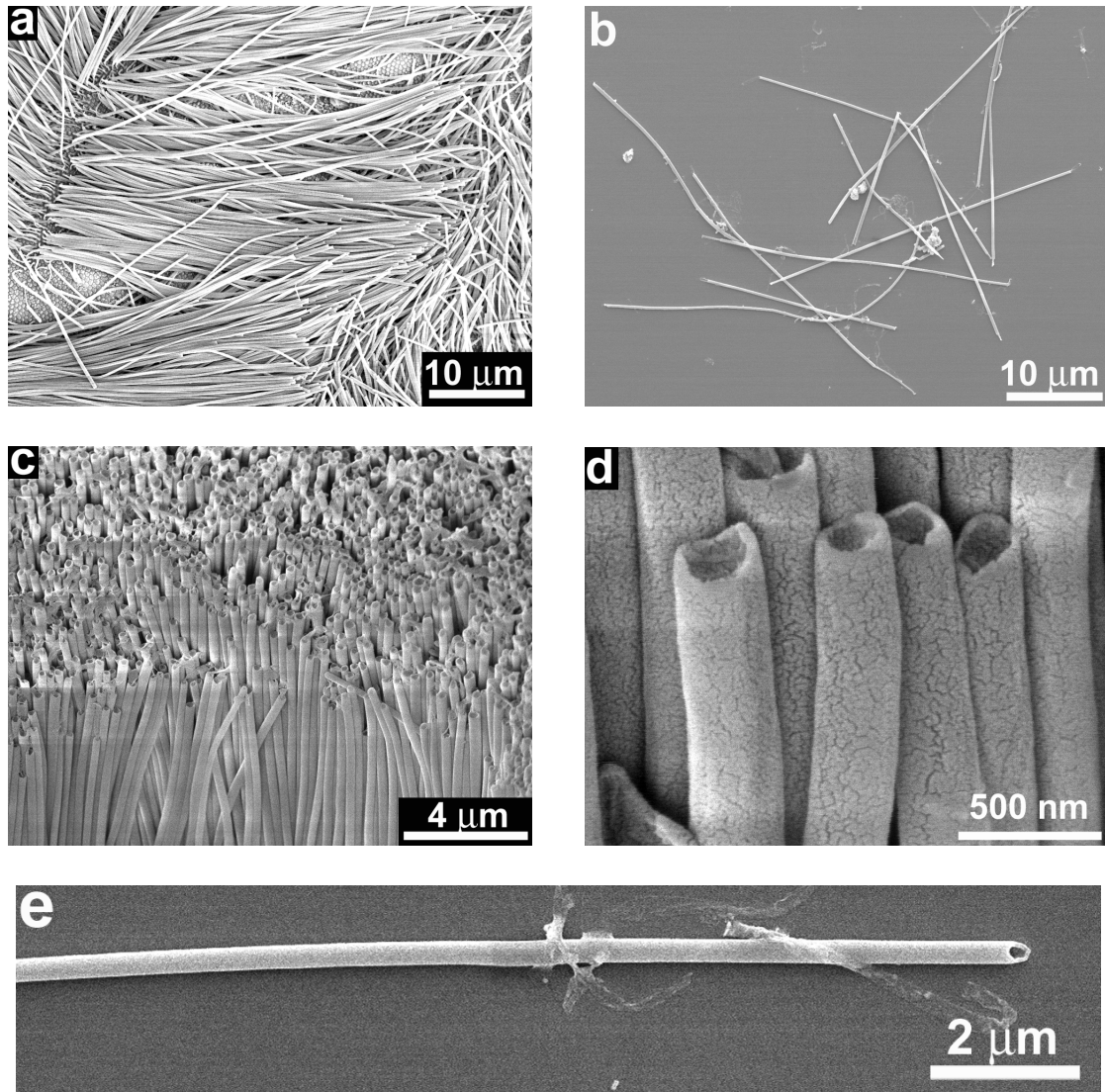


Abbildung 2.13: REM-Aufnahmen von PEEK-Nanoröhrchen, hergestellt durch Aufschmelzen einer PEEK-Folie (Goodfellow, EK301025/2) auf porösem Al_2O_3 ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 100 \mu\text{m}$) für 15 Minuten bei 380°C und anschließendes Abkühlen auf 200°C innerhalb von zwei Stunden. (a), (b) Überblick. (c) Parallel angeordnete Nanoröhrchen mit offenen Enden. (d) Detailansicht von offenen Röhrchenenden. Die Feinstruktur auf den Röhrchenwänden wurde durch das Beschichten mit Gold verursacht und ist somit ein Präparationsartefakt. (e) Einzelnes PEEK-Nanoröhrchen mit einem offenen Ende.

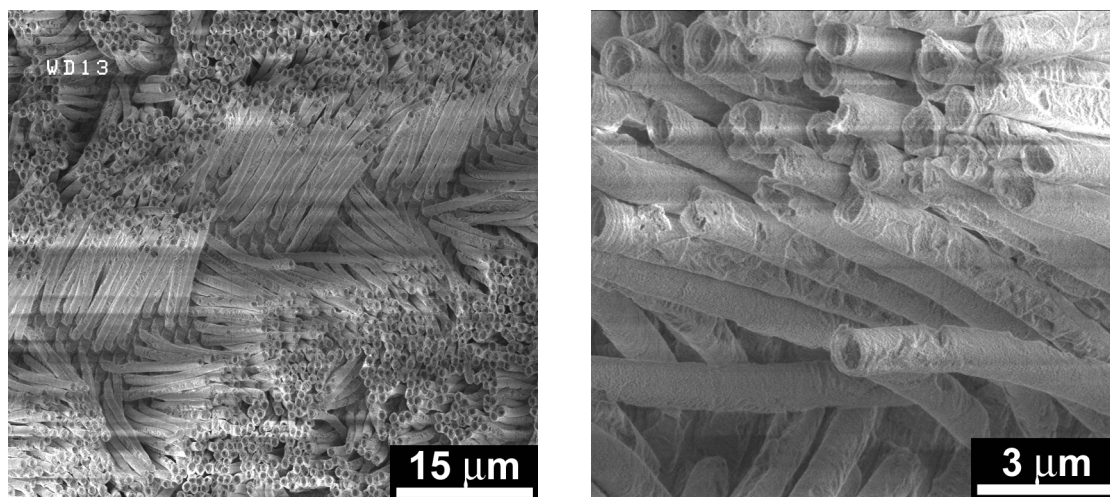


Abbildung 2.14: REM–Aufnahmen von PTFE–Nanoröhrchen aus Teflon 6CN mit ultrahohem Molekulargewicht. Die Herstellung erfolgte durch zweistündiges Tempern von PTFE–Pulver auf einem Templat aus makroporösem Si ($D_p = 700\text{ nm}$, $T_p = 100\text{ }\mu\text{m}$) bei 400°C . Das Polymer wurde mit einem Druck von etwa 200 g/cm^2 gegen das Templat gepresst.

keiten mit einer niedrigen Oberflächenenergie auf Substraten mit einer hohen Oberflächenenergie spreiten, sollte sie ebenso universell einsetzbar sein. Dann müsste sogar ein Material zu verarbeiten sein, welches so außergewöhnliche Eigenschaften wie PTFE aufweist.³⁶ PTFE besitzt normalerweise extrem hohe Molekulargewichte in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 g/mol und einen Schmelzpunkt von 327°C . Es ist in keinem bekannten Lösungsmittel löslich und stabil gegen die meisten Chemikalien. Dies macht PTFE für zahlreiche Anwendungen ausgesprochen interessant, schließt aber dessen Verarbeitbarkeit mittels konventioneller Techniken aus.

Die Präparation von Nanoröhrchen aus PTFE mit ultrahohem Molekulargewicht (Teflon 6CN) erfolgte durch zweistündiges Tempern des pulverförmigen Polymers auf einem makroporösem Si–Templat bei 400°C . Wie bereits in Abschnitt 2.4 erläutert, wurde das PTFE dabei mit einem Druck von ca. 200 g/cm^2 gegen das Templat gepresst. Die außergewöhnlich hohe Schmelzviskosität von PTFE verhindert, dass dieses Polymer durch viskoses Fließen so nahe an die Templatoberfläche gelangen kann, dass die für das Spreiten verantwortlichen intermolekularen Kräfte wirksam werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte innerhalb von 15 Stunden mit einer konstanten Kühlrate von $0,4^\circ/\text{min}$. Durch das langsame Abkühlen sollte verhindert werden, dass der starke Schrumpf von PTFE mechanische Spannungen und dadurch Defekte in den Röhrchenwänden verursacht. Abbildung 2.14 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der so präparierten PTFE–Nanoröhrchen. Diese besitzen teilweise eine geriffelt wirkende Oberfläche. Diese Strukturierung ist möglicherweise eine Folge des im Verlauf der Herstellung auftretenden Schrumpfes. Mittels optischer Mikroskopie erhaltene Bilder sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Eine die PTFE–Nanoröhrchen enthaltende ethanolische Suspension wurde hierfür auf einen Glasobjektträger getropft. Von jeder untersuchten Stelle wurden zwei Aufnahmen im Durchlichtmodus angefertigt, wobei der Winkel zwischen Polarisator und

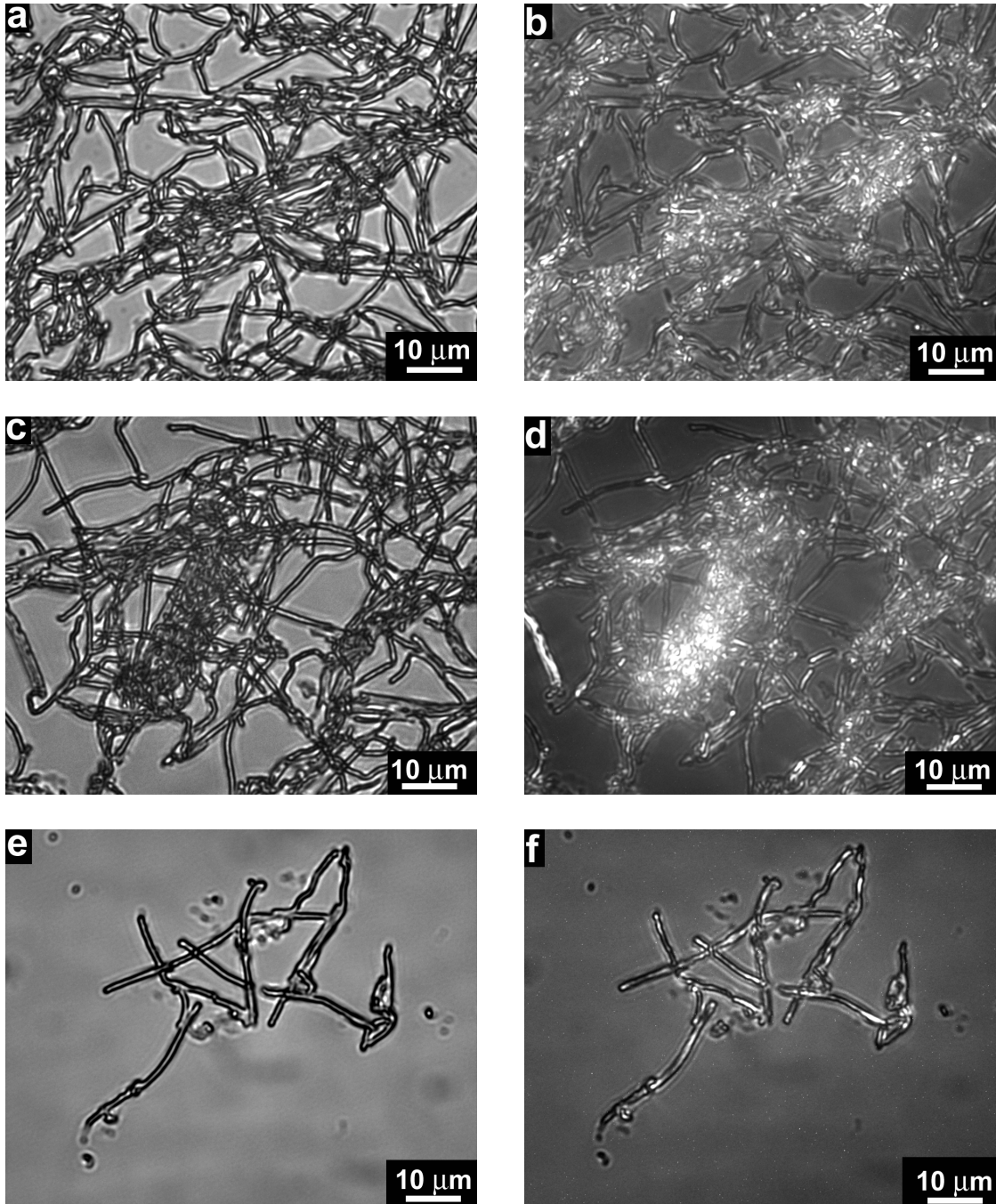


Abbildung 2.15: Optische Mikroskopie an PTFE-Nanoröhrchen aus Teflon 6CN mit ultrahohem Molekulargewicht. Die Herstellung erfolgte durch zweistündiges Tempern von PTFE-Pulver auf einem Templat aus makroporösem Si ($D_p = 700 \text{ nm}$, $T_p = 100 \text{ µm}$) bei 400°C . Das Polymer wurde mit einem Druck von etwa 200 g/cm^2 gegen das Templat gepresst. Die Bilder wurden mit Hilfe eines Ölimmersionsobjektives erhalten. (a), (c), (e) Durchlicht-Aufnahmen. (b), (d), (f) Die in (a), (c) und (e) gezeigten Stellen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

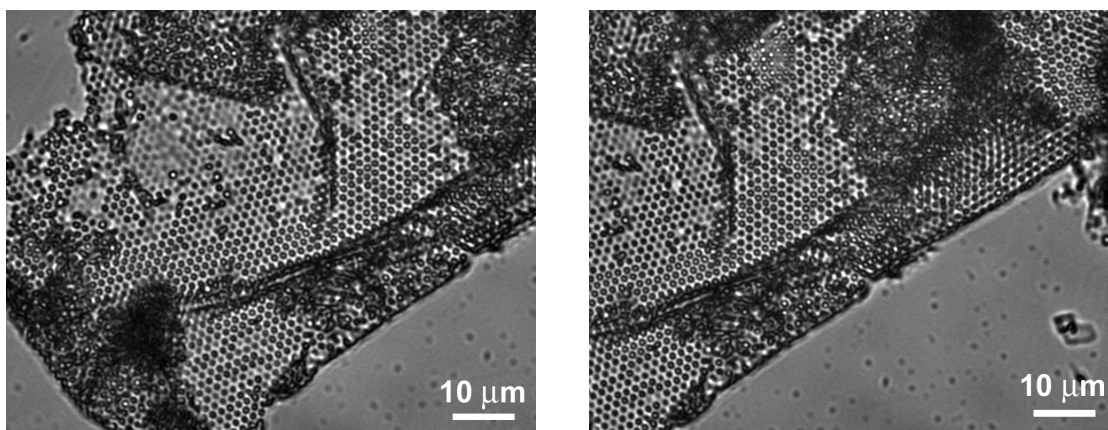


Abbildung 2.16: Perforierte PTFE-Filme aus Teflon 6CN mit ultrahohem Molekulargewicht, die durch kurzes Verreiben von PTFE-Pulver mit einer Pinzette auf der Oberfläche von makroporösem Si ($D_p = 700$ nm) bei 400°C hergestellt wurden. Die Bilder wurden mit einem optischen Mikroskop im Durchlichtmodus unter Verwendung eines Ölimmersionsobjektives aufgenommen.

Analysator jeweils 0° (Abbildungen 2.15a, c und e) und 90° (Abbildungen 2.15b, d und f) betrug. Die entsprechenden Bilder sind einander gegenübergestellt. Der Hohlraum im Inneren der PTFE-Nanoröhrchen ist deutlich erkennbar. Ferner sind sie eindeutig doppelbrechend — ein Hinweis auf das Vorhandensein von kristallinen Phasen oder von Formanisotropie.

Bereits durch kurzes Verreiben von pulverförmigem PTFE mit einer Pinzette auf den 400°C heißen Templates bildet sich auf deren Oberfläche ein perforierter PTFE-Film, der an den Stellen, an denen sich die Templateporen befinden, Löcher aufweist. Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.16 dargestellt, wobei die Template selektiv entfernt wurden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass starke intermolekulare Kräfte zwischen Polymer und Template wirken, sobald das Polymer nahe genug an die Templateoberfläche herangeführt wird.

2.8 Hochgeordnete Nanoröhrchen–Anordnungen

Für viele Anwendungen ist es erforderlich, die Nanoröhrchen auch nach dem selektiven Entfernen des Templates in Form paralleler Anordnungen zu präparieren. Hierzu müssen sie auf einer Seite an einem Substrat befestigt werden. Im einfachsten Fall ist dies ein Film aus demselben Material wie die Nanoröhrchen. Dieser entsteht praktisch automatisch als Nebenprodukt bei der Template-Benetzung. Er kann auch entfernt und mit den üblichen Techniken durch eine Substratschicht aus einem anderen Material ersetzt werden. Die beiden Extremfälle, die bei der Präparation von Nanoröhrchen–Anordnungen erhalten wurden, sind in den Abbildungen 2.17 und 2.18 dargestellt. Abbildung 2.17 zeigt PEEK-Nanoröhrchen aus derselben Probe wie in Abbildung 2.13. Auf ihrer Unterseite hält sie ein PEEK-Film zusammen, der automatisch beim Benetzen des Templates mit der Schmelze des Polymers entsteht. Obwohl die Poren des verwendeten Si-Templates eine Monodomäne bildeten, erinnert die nach Entfernen des Templates erhaltene Anordnung aus PEEK-Nanoröhrchen eher an ein sturmzerzaustes Weizen-

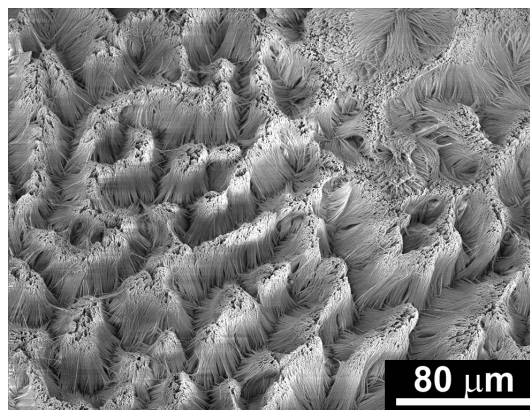


Abbildung 2.17: REM–Aufnahmen einer Anordnung von PEEK–Nanoröhrchen, die aus der in Abbildung 2.13 gezeigten Probe hergestellt wurde. Die Nanoröhrchen sind an ihrer Unterseite mit einem PEEK–Film verbunden, der sich ursprünglich beim Benetzen des Templates gebildet hatte.

feld. Es gelang allerdings auch, Nanoröhrchen–Arrays herzustellen, die den Ordnungsgrad der Template reproduzierten. Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.18 dargestellt. Um die Ordnungsgrade der Porenanordnungen besser mit denen der zu ihrer Herstellung verwendeten Templatstrukturen vergleichen zu können, wurden mit Hilfe des Bildauswertungsprogrammes Scion Image 4.0.2 an quadratischen Bildausschnitten Fourier–Transformationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Einfügungen in den linken oberen Bildecken abgebildet.

In Abbildung 2.18a ist die Oberseite eines porösen Aluminiumoxid–Templates mit einem polykristallinen Ordnungsgrad dargestellt. Die Poren bilden dabei Domänen mit lateralen Ausdehnungen von einigen Mikrometern. In Abbildung 2.18b ist eine Anordnung aus PS–Nanoröhrchen zu sehen, die durch Benetzung eines Templates wie in (a) hergestellt wurde. Es handelt sich hierbei um dieselbe Probe wie in Abbildung 2.11. Analog zu den Beugungsmustern polykristalliner Materialien erscheinen im Falle des Al_2O_3 –Templates ringförmige Muster. Diese sind auch in der Fourier–Transformierten von Abbildung 2.18b vorhanden. Monodomäniges makroporöses Silizium ist in Abbildung 2.18c, ein mit Hilfe eines solchen Templates hergestelltes Nanoröhrchen–Array aus PMMA ($M_w = 81800 \text{ g/mol}$, $M_n = 78400 \text{ g/mol}$) in Abbildung 2.18d gezeigt. Die Präparation erfolgte durch Aufschmelzen des PMMA auf der Templatoberfläche. Die auf den ersten Blick hexagonale Symmetrie des Si–Templates wird durch Abweichungen vom idealen kreisförmigen Porenquerschnitt reduziert. Wie aus der Fourier–Transformation in Abbildung 2.18d hervorgeht, besitzt das Nanoröhrchen–Array auch nach dem selektiven Entfernen des Templates eine Fernordnung, die die monodomänige Natur des makroporösen Siliziums reproduziert.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen werden hochgeordnete Nanoröhrchen–Arrays dann erhalten, wenn die verwendeten Polymere eine gewisse Steifigkeit besitzen. Weiterhin muss die Differenz zwischen der Gitterkonstante der Templatstruktur und dem Porendurchmesser gering sein, d. h., das Templat muss dünne Porenwände besitzen.

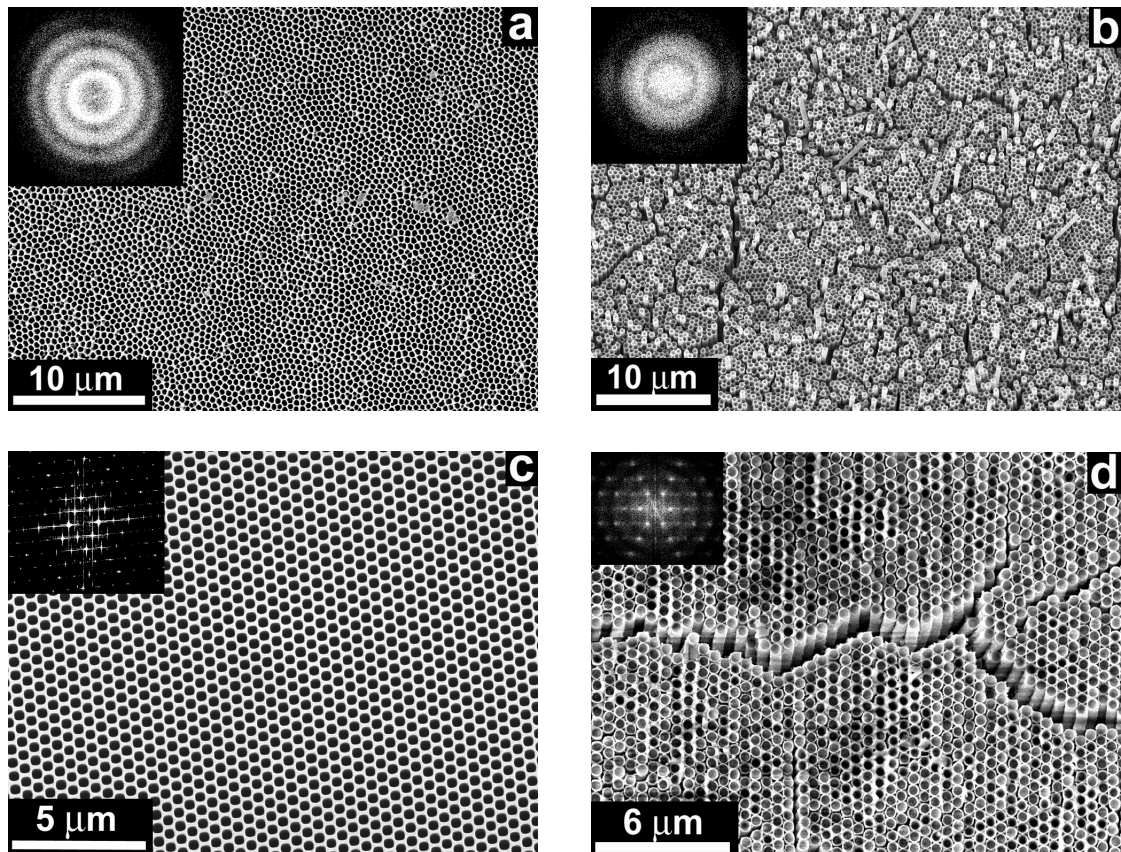


Abbildung 2.18: REM–Aufnahmen von hochgeordneten Nanoröhrchen–Arrays und den zu ihrer Herstellung verwendeten Templatstrukturen. (a) Poröses Aluminiumoxid mit polykristallinem Ordnungsgrad. (b) PS–Nanoröhrchen ($M_w = 881400$ g/mol, $M_n = 827700$ g/mol), die durch Benetzung von porösem Aluminiumoxid wie in (a) mit einer PS–Schmelze erhalten wurden. (c) Makroporöses Si mit monokristallinem Ordnungsgrad. (d) PMMA–Nanoröhrchen ($M_w = 81800$ g/mol, $M_n = 78400$ g/mol). Deren Herstellung erfolgte durch Benetzung von makroporösem Si wie in (c) mit einer PMMA–Schmelze. Jeweils links oben sind Fourier–Transformierte der betreffenden Bilder eingefügt.

3. Kristallisation in den Wänden von Polymer–Nanoröhrchen

3.1 Teilkristalline Polymere

Das Vorhandensein von Chiralität beeinflusst nicht nur die Struktur und Funktionalität von Biomolekülen, beispielsweise Enzymen und Proteinen. Auch im Falle synthetischer Polymere werden deren Eigenschaften erheblich von der Existenz und der Art der Anordnung stereogener Zentren im Kettenrückgrad bestimmt. Polymere, die keine oder regelmäßig angeordnete stereogene Zentren enthalten, sind grundsätzlich kristallisationsfähig. Polymere, die stereogene Zentren mit unterschiedlichen Konfigurationen in einer statistischen Sequenz im Kettenrückgrad aufweisen, sind grundsätzlich amorph. Entscheidend ist, ob die Struktur des Kettenrückgrades die geordnete Anlagerung weiterer Ketten oder Kettensegmente erlaubt, so dass Kristallwachstum möglich ist. Kristallisationsfähige Polymere bilden jedoch im Regelfall keine Einkristalle aus. Vielmehr liegen kristalline und amorphe Bereiche nebeneinander vor, wobei charakteristische Überstrukturen vorhanden sein können. Dieser teilkristalline Zustand ist kinetisch stabil, weil Verschlaufungen zwischen einzelnen Polymerketten existieren und somit deren Fähigkeit, eine für die Bildung einer kristallinen Phase günstige Orientierung einzunehmen, begrenzt ist. Kristallisationsprozesse verlaufen daher meist weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht ab und führen zur Ausbildung von metastabilen oder thermodynamisch instabilen, aber kinetisch stabilen Zuständen. Folglich bestimmt die Art und Weise, in der die Kristallisation herbeigeführt wurde, die sogenannte thermische Vorgeschichte, die mechanischen, elektronischen und optischen Eigenschaften teilkristalliner polymerer Materialien. Diese hängen nicht nur von der chemischen Struktur, sondern auch vom Kristallinitätsgrad und dem inneren Aufbau der kristallinen Bereiche ab. Dies dürfte auch für Nanoröhrchen aus teilkristallinen Polymeren zutreffen. Die Frage, ob in der begrenzenden Geometrie der Röhrchenwände Kristallisation überhaupt stattfinden kann und, wenn ja, in welcher Form dies geschieht, ist deshalb von großer Bedeutung.

Polymere kristallisieren häufig in Form von Lamellen. Während die Dicke einer derartigen Lamelle im Bereich weniger Nanometer liegt, können ihre lateralen Dimensionen viele Mikrometer betragen. Die Lamellen bilden wiederum Überstrukturen mit Abmessungen bis in die Größenordnung von einigen 100 Mikrometern aus, beispielsweise sogenannte Sphärolite. Die Polymerketten können parallel zur Lamellen-Normalen orientiert oder gegenüber dieser um einen bestimmten Winkel verkippt sein. Sie treten an einer Seite in die Lamelle ein und ver-

laufen über eine Länge, die etwa der Lamellendicke entspricht und in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegt, in ihr. An der gegenüberliegenden Seite treten sie schließlich wieder aus ihr aus. Die Ketten können zurückfalten und wieder in dieselbe Lamelle eintreten, oder in ihrem weiteren Verlauf an anderen benachbarten Lamellen beteiligt sein. Zwischen den Lamellen befinden sich amorphe Bereiche, in denen sich während der Bildung der Lamellen die Verschlaufungen zwischen den individuellen Ketten angereichert haben. Ausführlicher werden die mit der Kristallisation teilkristalliner Polymere zusammenhängenden Phänomene beispielsweise in einem Übersichtsartikel von Fischer et al. diskutiert.⁶¹

Es ist offensichtlich, dass die Kristallisation von Polymeren in den Wänden von Nanoröhrchen anders verlaufen muss als im Volumen. Die Hohlzylinder-Geometrie begrenzt das System in zweierlei Hinsicht: Sowohl die Dicke der Nanoröhrchenwand als auch der Umfang der Nanoröhrchen (bei $D_p = 400$ nm beträgt er 1256 nm) sind kleiner als die bei teilkristallinen Polymeren üblichen Korrelationslängen. Lediglich in Richtung der Längsachse der Nanoröhrchen ist das System unendlich. Desweiteren weist die Wand der Nanoröhrchen in alle Richtungen außer derjenigen parallel zur Längsachse eine Krümmung auf. Es ist zu erwarten, dass die Krümmung die Strukturbildung in den Röhrchenwänden beeinflusst.

Da Nanoröhrchen aus teilkristallinen Polymeren mittels Röntgenbeugung wesentlich besser zu charakterisieren sind als solche aus amorphen Polymeren, ist deren Untersuchung zudem eine vielversprechende Möglichkeit, Informationen über den Benetzungsprozess als solchen zu erhalten.

3.2 Polyvinylidenfluorid als Modellpolymer

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein lineares, teilkristallines Polymer. Die Valenzstrichformel einer PVDF-Repetiereinheit ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Poröse PVDF-Membranen werden im Bereich der Stofftrennung angewendet. Anordnungen von PVDF-Nanoröhrchen, beispielsweise in Form von mit PVDF beschichteten porösen Templaten, könnten hierfür besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Flüssige Mischungen wie etwa Öl/Wasser-Gemische, deren Komponenten eine unterschiedliche Polarität besitzen, lassen sich so möglicherweise trennen. Eine andere wichtige Eigenschaft von PVDF ist, dass einige Kristallmodifikationen piezoelektrische Eigenschaften besitzen.³⁶ Die Kristallstrukturen der wichtigsten PVDF-Modifikationen wurden von Hasegawa et al. ausführlich untersucht.⁶² Die alternierenden Methylen- und Difluormethylen-Gruppen führen innerhalb einer Repetiereinheit zur Ausbildung eines Dipolmomentes. Die β -Modifikation ("Form I") zeichnet sich dadurch aus, dass auch die Elementarzellen Dipolmomente besitzen. Wenn diese einheitlich ausgerichtet sind, lässt sich piezoelektrisches Verhalten beobachten. In der unpolaren α -Modifikation ("Form II") sind die PVDF-Ketten hingegen so angeordnet, dass sich die Dipolmomente der Repetiereinheiten gegenseitig aufheben. In Tabelle 3.1 sind die Kristallsysteme, die Abmessungen der Elementarzellen und die Winkel zwischen den Kristallachsen für die α - und die β -Form zusammengefasst,

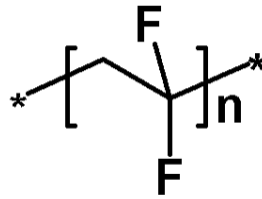


Abbildung 3.1: Valenzstrichformel einer PVDF–Repetiereinheit.

Modifikation	Kristallsystem	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
α –PVDF (Form II)	pseudo–orthorhombisch	4,96	9,64	4,62	90	90	90
β –PVDF (Form I)	orthorhombisch	8,58	4,91	2,56	90	90	90

Tabelle 3.1: Aus der Literatur entnommene Strukturdaten der beiden wichtigsten PVDF–Modifikationen α –PVDF (Form II)⁶³ und β –PVDF (Form I).⁶⁴ Angegeben sind die Kristallsysteme, die Abmessungen der Elementarzellen in a–, b– und c–Richtung sowie die Winkel α , β und γ zwischen den entsprechenden Kristallachsen.

wobei die Daten aus der Literatur^{63,64} entnommen wurden. Die α –Form wird häufig als pseudo–orthorhombisch oder monoklin bezeichnet, da der Winkel β offensichtlich geringfügig von 90° abweicht.

3.3 Präparation der PVDF–Nanoröhrchen

PVDF–Nanoröhrchen wurden durch Benetzung geordneter poröser Template sowohl mit Schmelzen als auch mit 10prozentigen PVDF–Lösungen in Dimethylformamid (DMF) hergestellt. Eine Übersicht über die untersuchten Proben gibt Tabelle 3.2. Um kontrolliert Kristallisation in den Röhrchenwänden herbeizuführen, wurden die Proben getempert und in definierter Weise auf Raumtemperatur abgekühlt. Die hierbei angewendeten Temperaturprofile sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Charakterisierung der in den Templatporen befindlichen und daher nahezu perfekt orientierten Nanoröhrchen erfolgte mittels Röntgenbeugung. Das Ziel der Untersuchungen war neben der Klärung der Frage, ob in den Röhrchenwänden überhaupt Kristallisation eintritt, insbesondere der Nachweis von Texturen. Diese könnten bedingt durch die Geometrie und die räumlichen Beschränkungen der Röhrchenwände auftreten. Findet die Kristallisation bei höheren Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes statt, wird eine schwer charakterisierbare Mischung verschiedener kristalliner Phasen gebildet. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen entsteht ausschließlich α –PVDF.^{65,66} Bei 130°C ist die Kristallisationsrate von α –PVDF maximal.⁶⁶ Die Präparation der für Röntgenbeugungsexperimente vorgesehenen Proben erfolgte durch längeres Tempern bei dieser Temperatur. Unter diesen definierten Bedingungen ist die Bildung einer ausgeprägten, ausschließlich aus α –PVDF bestehenden kristallinen Phase zu erwarten, deren anisotrope Struktureigenschaften, wenn vorhanden, gut detektierbar sein sollten.

Das Benetzen von makroporösem Si oder porösem Al₂O₃ mit PVDF–Schmelzen erfolgte durch

Probe	Hersteller	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Benetzung mit	Templat	D_p [nm]	T_p [μm]
58	Solvay 1008	38000	100000	Schmelze	Si	400	50
102	Aldrich	71000	180000	Schmelze	Al_2O_3	400	40
105	Aldrich	71000	180000	Schmelze	Si	1000	100
108	Aldrich	71000	180000	Schmelze	keines	-	-
206	Aldrich	71000	180000	Lösung	Al_2O_3	50	40
220	Solvay 1008	38000	100000	Schmelze	Al_2O_3	400	50
311	Aldrich	71000	180000	Lösung	Al_2O_3	400	50
315	Aldrich	71000	180000	Schmelze	Al_2O_3	400	50

Tabelle 3.2: Übersicht über die Herstellungsparameter der untersuchten Proben. Angegeben sind die Probennummern, die Hersteller des verwendeten PVDF, die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n und die massenmittleren Molekulargewichte M_w , die Herstellungsmethode sowie die Art und die Porenabmessungen der porösen Template. Zur Benetzung der Proben 206 und 311 wurde eine Lösung aus zehn Massenprozent PVDF in DMF verwendet. Die Vergleichsprobe 108 wurde durch Aufschmelzen von Pellets auf einem ebenen Aluminium–Substrat hergestellt. Alle Templatstrukturen waren geordnet. Die beim Tempern der Proben angewendeten Temperaturprofile sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

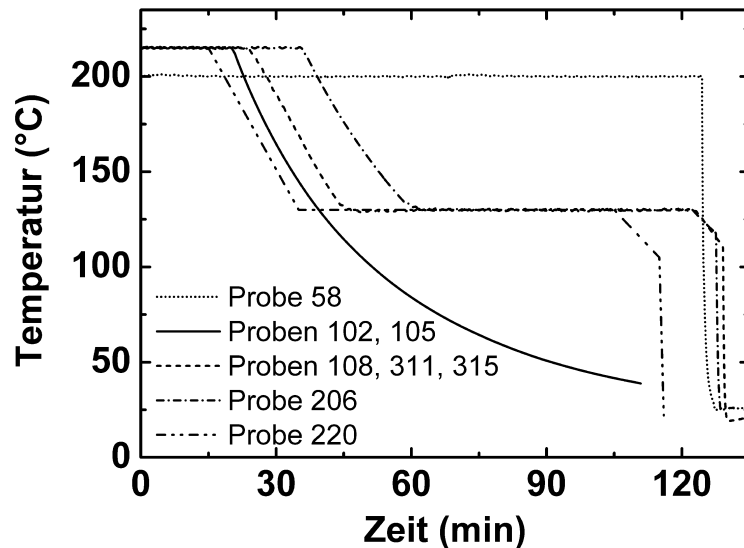


Abbildung 3.2: Temperaturprofile, die beim Tempern der mit PVDF benetzten Template sowie der Vergleichsprobe 108 angewendet wurden.

Aufbringen von festem PVDF auf die 200°C beziehungsweise 215°C heißen Template. Diese Temperaturen liegen deutlich über der Schmelztemperatur des Polymers, so dass dieses schnell aufschmolz. Direkt anschließend wurden die Proben unter Anwendung der in Abbildung 3.2 dargestellten Temperaturprofile getempert. Nach dem kontrollierten Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben entnommen. In den Abbildungen 3.3a bis c und 3.4 ist die Templateoberfläche von Probe 315 nach dem Entfernen der auf dieser befindlichen PVDF-Schicht mit einem scharfen Skalpell gezeigt. Großteils konnten die Porenöffnungen mit den darin befindlichen Nanoröhrchen freigelegt werden. Stellenweise sind die Poren von einem dünnen Film bedeckt (Abbildung 3.3a). Beim Abheben der PVDF-Schicht wurden die mit dieser verbundenen Nanoröhrchen zum Teil verstreckt. Die Abbildungen 3.3b und c zeigen Bereiche, in denen verstreckte Röhrchensegmente aus den Poren ragen. Ein einzelnes Nanoröhrchensegment aus Probe 105 nach dem selektiven Entfernen des Templates ist in Abbildung 3.3d dargestellt. Auf der linken Seite ist der Röhrchendurchmesser aufgrund der erfolgten Verstreckung deutlich kleiner als auf der rechten. Detailaufnahmen der Porenöffnungen von Probe 315 mit darin befindlichen Nanoröhrchen sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Auch wenn sich noch ein dünner PVDF-Film auf dem Templat befindet, sind die Umrisse der Porenöffnungen auszumachen, oder sie liegen frei (Abbildung 3.4a und b). Dort, wo der PVDF-Film vollständig entfernt wurde, sind sowohl die Porenwände aus Al_2O_3 als auch die in der Regel mechanisch deformierten Enden der Nanoröhrchen in den Poren erkennbar (Abbildung 3.4c bis f).

Zur weiteren Untersuchung der PVDF-Nanoröhrchen wurde die Oberseite des mit einer PVDF-Schmelze benetzten Templates von Probe 58 auf ein Substrat geklebt und dann das Templat selektiv entfernt. Dies führte zur Freilegung der Spitzen der Nanoröhrchen, die die Form der Porenböden an deren geschlossenen Enden abbilden (Abbildungen 3.5a, b). Die Poren wurden folglich über ihre gesamte Tiefe mit PVDF benetzt. Wie auch bei anderen Proben sind die Spitzen der Nanoröhrchen teilweise abgebrochen, so dass ihr innerer Hohlraum sichtbar ist (Abbildungen 3.5c, d). Die Wandstärke wurde anhand der REM-Bilder auf etwa 20 nm geschätzt. Die offenen Röhrchenenden eines Bündels von PVDF-Nanoröhrchen aus Probe 102 sind in Abbildung 3.5e gezeigt.

Die PVDF-Nanoröhrchen aus Probe 105 haben einen Durchmesser von etwa einem Mikrometer. Damit kann ein einzelnes Nanoröhrchen mittels optischer Mikroskopie untersucht werden. Hierzu wurde ein Ölimmersionsobjektiv verwendet und im Durchlichtmodus gearbeitet. Abbildung 3.6 zeigt zwei Bilder von derselben Stelle, wobei der Winkel zwischen Polarisator und Analysator einmal 0° (Abbildung 3.6a) und einmal 90° (Abbildung 3.6b) betrug. Das PVDF-Nanoröhrchen besitzt glatte Wände, die einen kontinuierlichen Hohlraum umschließen. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist die Röhrchenwand doppelbrechend. Dies bedeutet, dass in der Wand eine kristalline Phase existiert oder das Formanisotropie vorliegt.

PVDF-Nanoröhrchen konnten auch durch Auftropfen einer 10prozentigen PVDF-Lösung in DMF unter Umgebungsbedingungen hergestellt werden. Ein dünner Film der Lösung benetzt dabei die Porenwände, bevor DMF verdunstet und das verbleibende Material fest wird. Das PVDF auf der Templateoberseite bildet in der Regel einen opaken brüchigen Film. Bei Probe

311 wurde dieser Film sorgfältig entfernt. Mittels REM konnte bestätigt werden, dass sich kein Polymer mehr auf der Oberfläche des Templates befand. Damit wurde verhindert, dass beim anschließenden Tempern der Probe durch Aufschmelzen von PVDF auf dem Templat die Poreninnenwände nochmals mit einer Schmelze benetzt werden. Abbildung 3.7 zeigt die Oberseite von Probe 311 nach dem Tempern. Ein Teil der Nanoröhrchen in den Poren ist verschlossen, bei einem anderen Teil sind die Enden offen. In der Mitte von Abbildung 3.7b ist in einer Pore ein Nanoröhrchen mit einer Öffnung zu sehen. Wie bereits in Abschnitt 2.5 anhand anderer Beispiele erläutert wurde, weisen die Wände der durch Benetzung mit Lösungen hergestellten Nanoröhrchen zahlreiche Defekte auf. Im Falle von Probe 311 wurden nach dem selektiven Entfernen des Templates lediglich einige Mikrometer lange Röhrchensegmente erhalten. Diese sind mit verschiedenen Vergrößerungen in Abbildung 3.8 gezeigt.

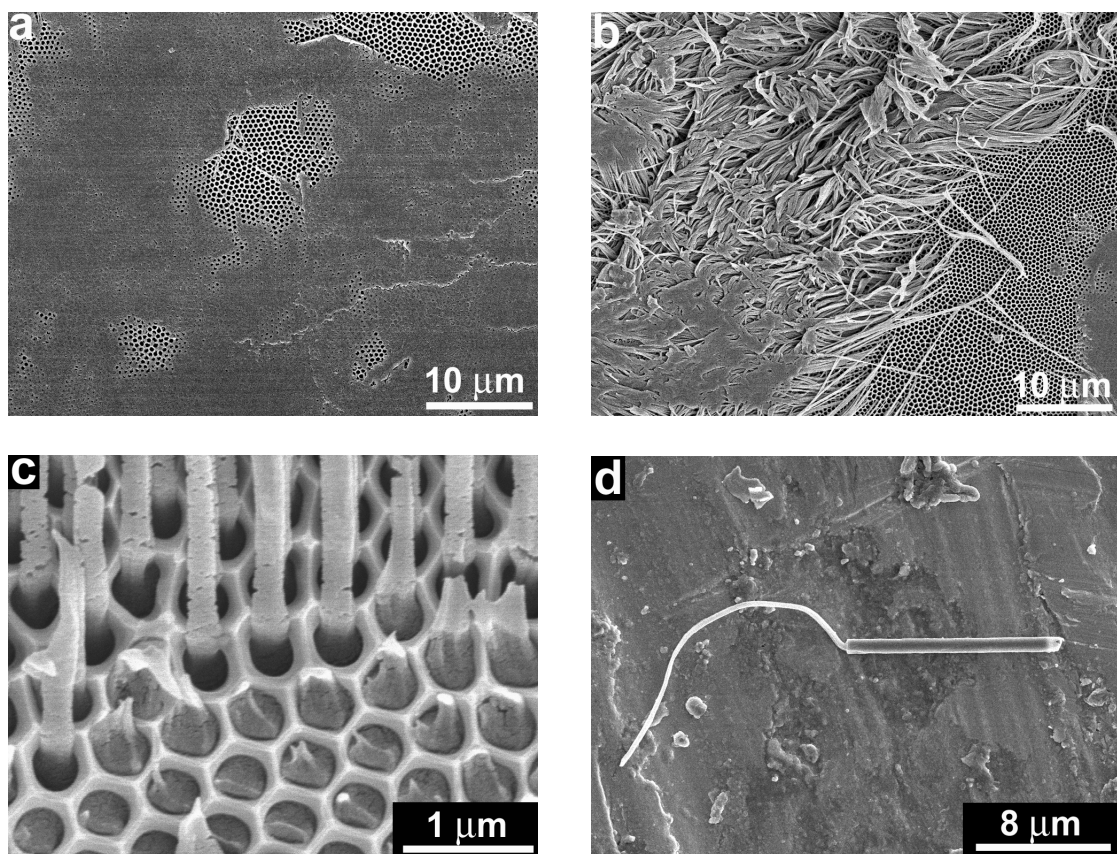


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen der Templatoberseite von Probe 315, an der sich die offenen Enden der Poren befinden (a bis c). Der nach dem Benetzen auf dem Templat befindliche PVDF-Film wurde mit einem Skalpell weitgehend entfernt. Ein Großteil der Porenöffnungen wurde freigelegt. (a) Teilweise ist noch ein dünner PVDF-Film vorhanden. (b), (c) Stellenweise wurden beim mechanischen Abheben des PVDF-Filmes die mit diesem verbundenen Nanoröhrchen verstreckt, so dass sie aus den Poren ragen. (d) Segment eines einzelnen PVDF-Nanoröhrchens mit einem verstreckten Bereich aus Probe 105.

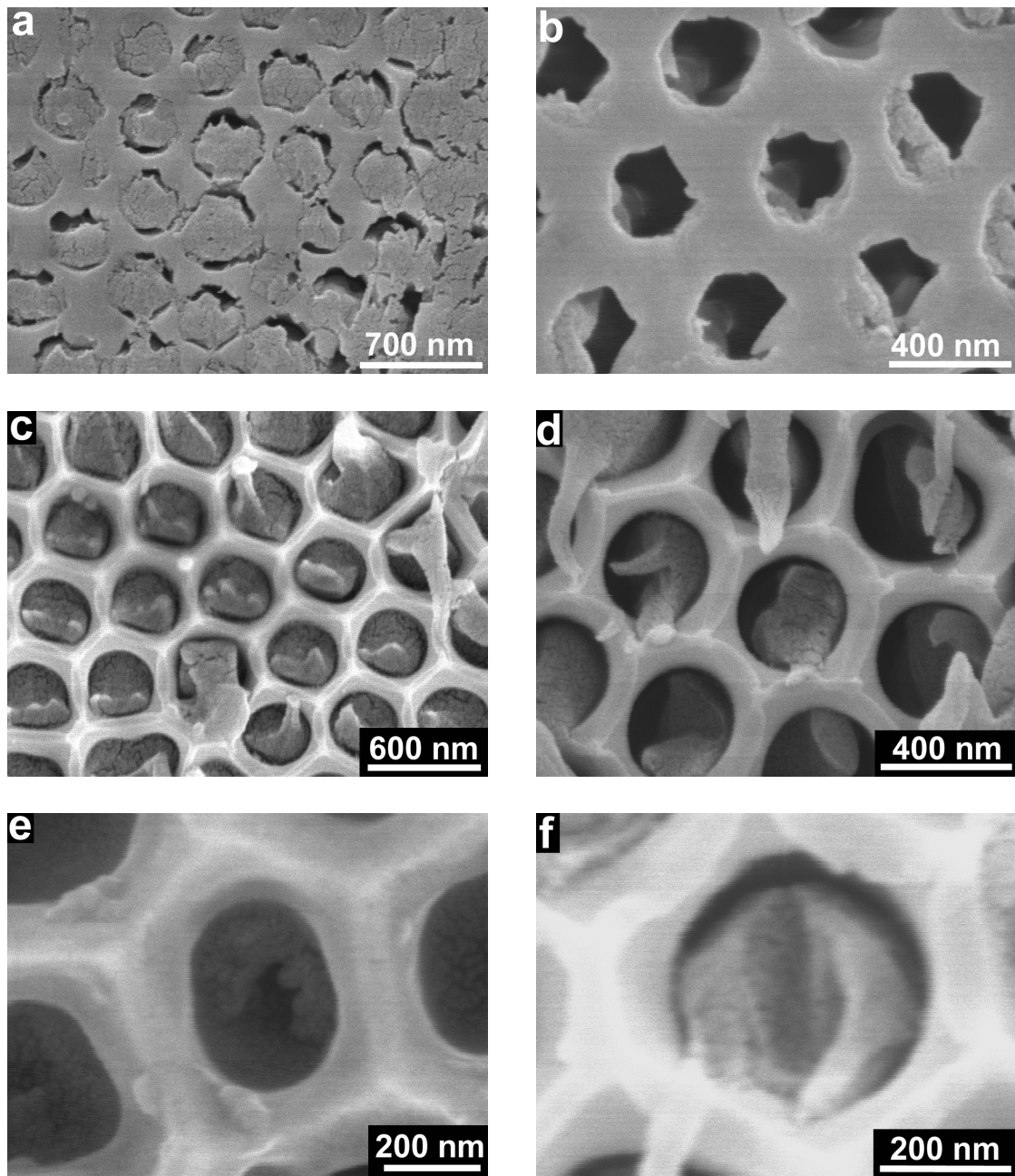


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen der Templatoberseite von Probe 315. Die Abbildungen (a) bis (f) zeigen Details von Porenöffnungen mit darin befindlichen PVDF-Nanoröhrchen.

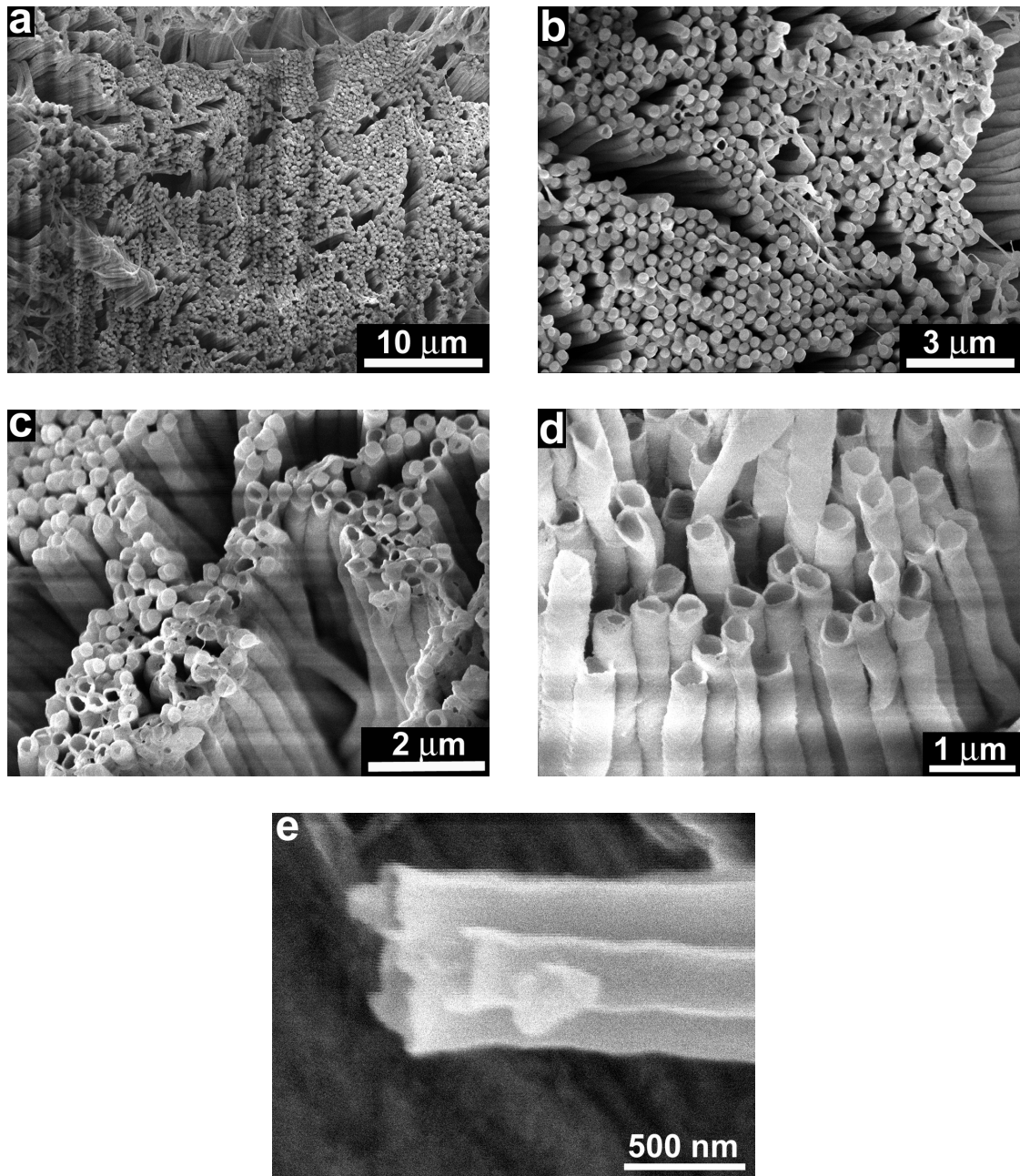


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen durch Schmelze-Benetzung hergestellter PVDF-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen der Template. (a), (b) Spitzen von Nanoröhrchen aus Probe 58, die Repliken der Porenböden sind. (c), (d) Nanoröhrchen aus Probe 58 mit offenen Enden. (e) Nanoröhrchen-Bündel aus Probe 102 mit offenen Enden.

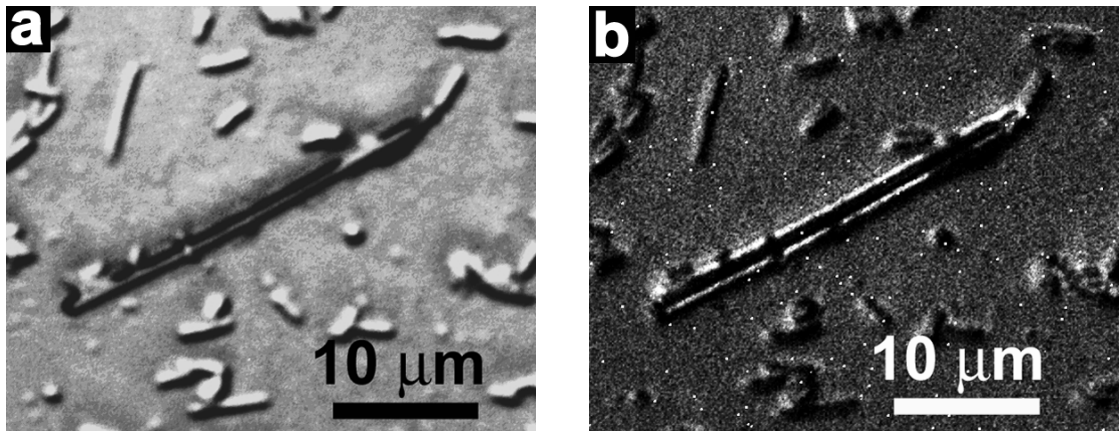


Abbildung 3.6: Optische Mikroskopie an einem einzelnen PVDF-Nanoröhrchen aus Probe 105. Die Durchlichtbilder wurden mit einem Ölimmersionsobjektiv erhalten, wobei der Winkel zwischen Polarisator und Analysator (a) 0° und (b) 90° betrug.

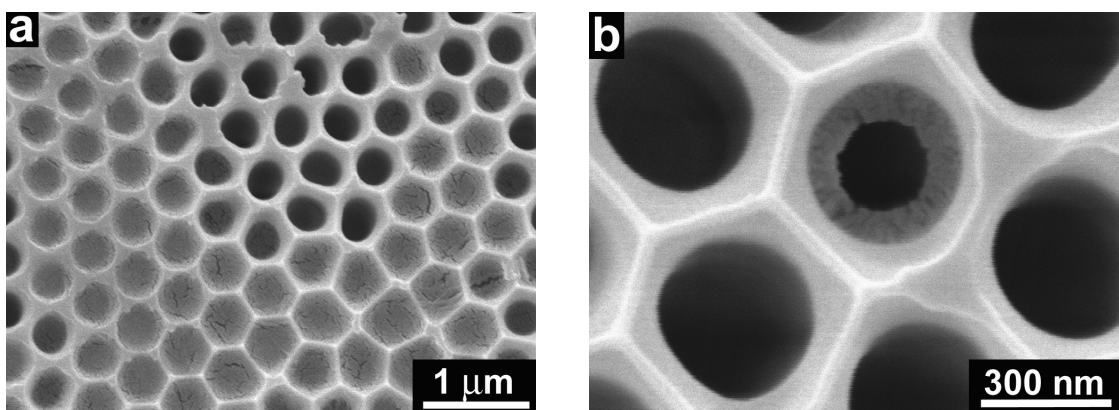


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen der Oberseite eines mit einer 10prozentigen PVDF-Lösung in DMF benetzten Al₂O₃-Templates nach dem Tempern. (a) Übersicht, (b) Detail.

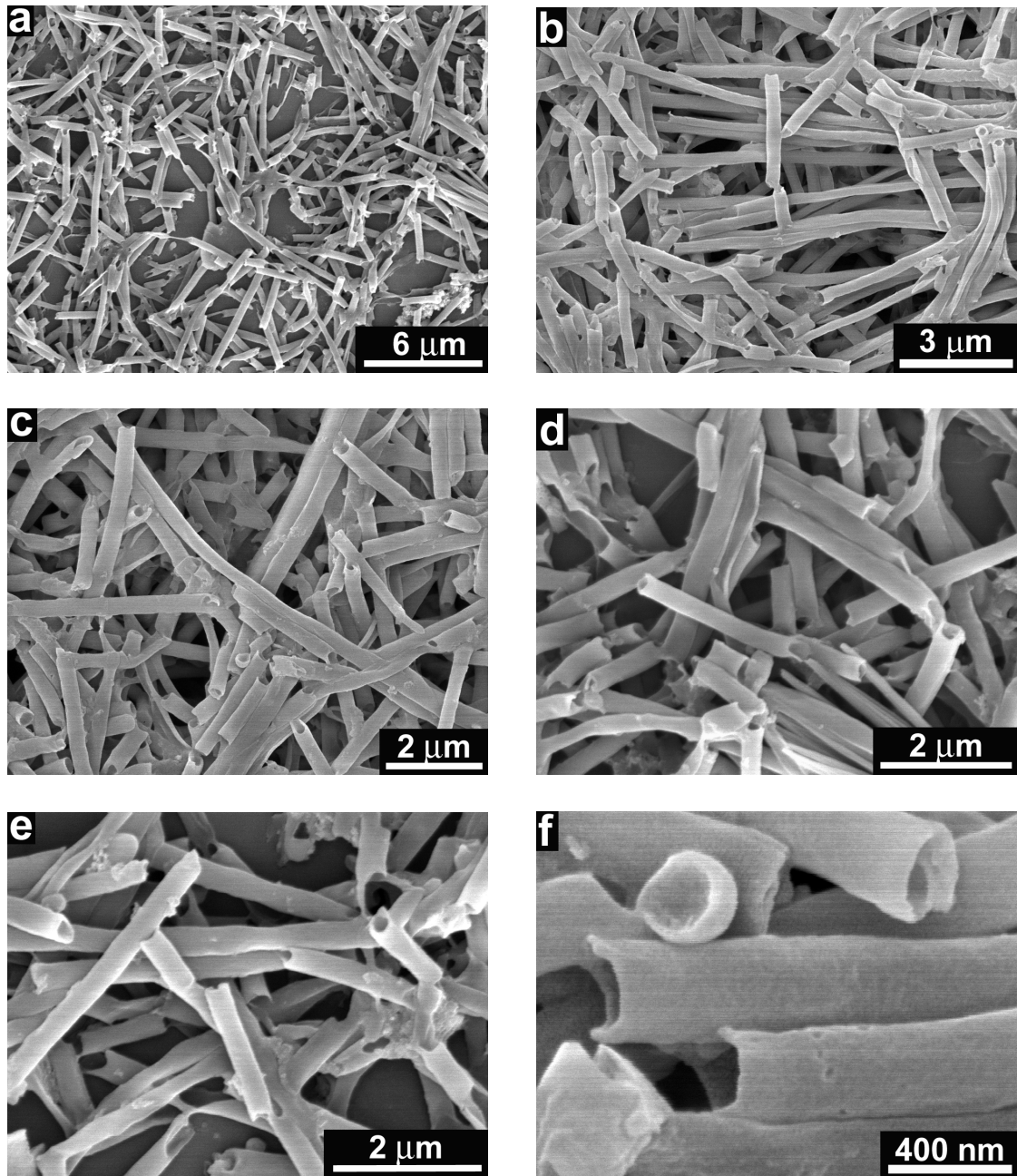


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen von durch Benetzung mit 10prozentigen PVDF-Lösungen in DMF hergestellten PVDF-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen der Template. (a) bis (f) Nanoröhrchensegmente in verschiedenen Vergrößerungen aus Probe 311.

3.4 Röntgenbeugung an orientierten PVDF–Nanoröhrchen

3.4.1 Röntgenbeugung an orientierten PVDF–Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser

Die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen an Probe 105 (Abbildung 3.6) ergaben, dass die Nanoröhrchen dieser durch Benetzung von makroporösem Si mit einer PVDF–Schmelze hergestellten Probe doppelbrechend sind. Dies deutet auf die Existenz einer kristallinen Phase hin. Um Informationen über die innere Struktur der PVDF–Nanoröhrchen zu erhalten, wurden verschiedene mit PVDF benetzte poröse Template aus Al_2O_3 mit einem Porendurchmesser von 400 nm mittels Röntgenbeugung im Reflektionsmodus untersucht. Im 2θ –Bereich zwischen 10° und 40° treten die intensivsten Reflexe der verschiedenen PVDF–Modifikationen auf, ohne dass diese durch Reflexe von Al_2O_3 überlagert werden. Dessen Anwesenheit stört die Messung somit nicht. Die perfekte Orientierung der Nanoröhrchen in den hochgeordneten Poren der Template erlaubt zudem die Detektion von Texturen. Die $\theta 2\theta$ –Scans der Proben 315, 220, 311 und 108 sind in Abbildung 3.9 gezeigt. Wie in Tabelle 3.2 angegeben, wurden die Proben 315 und 220 durch Benetzung mit PVDF–Schmelzen, die Probe 311 durch Benetzung mit einer 10prozentigen PVDF–Lösung in DMF hergestellt. Nach dem mechanischen Entfernen der PVDF–Schicht auf dem Templat, im Falle von Probe 311 wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert bereits vor dem Tempern, wurde von den Proben 315 und 311 die Beugung an den Templat–Oberseiten, an denen sich die Porenöffnungen befanden, gemessen. Bei Probe 220 wurde das Aluminiumsubstrat, auf dem sich die poröse Al_2O_3 –Membran befand, durch Ätzen selektiv entfernt. Auf diese Weise wurden die Porenböden an der Templat–unterseite freigelegt, an welcher dann die Röntgenbeugung gemessen wurde. Die Präparation der Vergleichsprobe 108 erfolgte durch Aufschmelzen von PVDF–Pellets auf einem ebenen Aluminiumsubstrat und anschließendes Tempern wie bei den Proben 220, 311 und 315. Die Strukturbildung fand bei Probe 108 allerdings im Volumen statt. Die Kristallite sollten in allen Orientierungen vorliegen und der $\theta 2\theta$ –Scan demzufolge die Charakteristik eines Pulverdiffraktogramms besitzen.

Tatsächlich weist das Diffraktogramm von Probe 108 alle für α –PVDF zu erwartenden Reflexe mit den entsprechenden Intensitäten auf (Tabelle 3.3).⁶³ Im Falle von Probe 315 erscheint der (020)–Reflex bei $2\theta = 18,3^\circ$ sehr ausgeprägt. Der (110)–Reflex, für den die höchste Intensität zu erwarten gewesen wäre, tritt sehr schwach bei $2\theta = 19,9^\circ$ auf, während alle anderen Reflexe nicht detektierbar sind. Der 2θ –Bereich von 34° bis 40° ist vergrößert dargestellt. Deutlich ist, dass bei Probe 315 auch der (040)–Reflex bei $2\theta = 37,0^\circ$ verglichen mit Probe 108 besonders ausgeprägt ist. Im Diffraktogramm von Probe 220 kann man zwar mehr Reflexe erkennen, der (020)–Reflex besitzt aber mit Abstand die größte Intensität. Die relativen Intensitäten unterscheiden sich signifikant von denen im Diffraktogramm von Probe 108. Somit wurde der Befund von Probe 315 bei Probe 220 reproduziert. Dass dies in weniger ausgeprägter Form geschah, kann mit dem Beitrag des die Porenböden benetzenden PVDFs zusammenhängen,

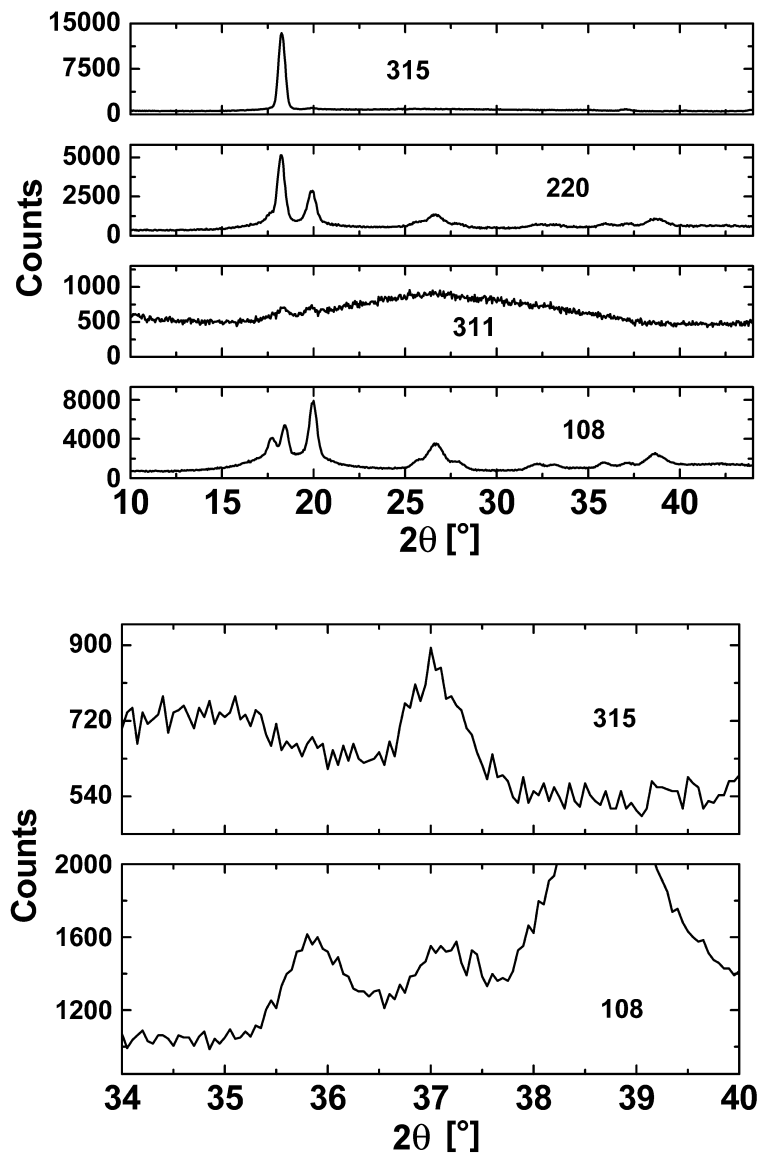


Abbildung 3.9: $\theta 2\theta$ -Scans der Proben 315, 220, 311 und 108. Der Bereich von 34° bis 40° ist für die Proben 315 und 108 vergrößert dargestellt. Im Falle der Proben 315, 220 und 311 befanden sich die PVDF-Nanoröhrchen in den Templaten, wobei bei den Proben 315 und 311 die Templatoberseite mit den Porenöffnungen im Reflektionsmodus gemessen wurde. Bei Probe 220 wurde die Templatunterseite mit den Porenböden nach dem selektiven Entfernen des Aluminiumsubstrates, mit dem das Porenarray verbunden war, im Reflektionsmodus gemessen. Probe 108 ist eine isotrope Vergleichsprobe.

der den Beitrag des die zylindrischen Porensegmente benetzenden PVDFs überlagert. Zudem könnte das Ergebnis verfälscht sein, da die Probe nicht — wie eigentlich für eine genaue Messung erforderlich — planar, sondern präparationsbedingt leicht gekrümmt war. Das Ergebnis der $\theta 2\theta$ -Scans ist jedenfalls, dass die beiden durch Schmelze-Benetzung erhaltenen Proben 315 und 220 eine aus α -PVDF bestehende kristalline Phase mit einer ausgeprägten Textur aufweisen. Bei der durch Benetzung mit einer PVDF-Lösung hergestellten Probe 311 treten der (020)-Reflex und der (110)-Reflex nur sehr schwach auf, so dass diese weitgehend amorph zu sein scheint.

hkl	2θ JCPDS [°]	2θ 108 [°]	2θ 315 [°]	2θ 311 [°]	2θ 206 [°]
(100)	17,868	17,7	-	-	-
(020)	18,392	18,4	18,3	18,3*	18,3*
(110)	20,119	20,0	19,9*	19,9*	19,9*
(120)	25,751	25,8	-	-	-
(021)	26,706	26,7	-	-	26,7
(111)	27,945	27,9	-	-	-
(121)	32,319	32,2	-	-	-
(130)	33,193	33,2	-	-	-
(200)	36,190	35,9	-	-	35,9*
(040)	37,280	37,1	37,0	-	-
(131)	38,625	38,6	-	-	-

Tabelle 3.3: 2θ -Werte der Reflexe von α -PVDF gemäß der Literatur⁶³ (Spalte "JCPDS") und 2θ -Werte, die experimentell für die Proben 108, 315 und 206 erhalten wurden. Die mit * gekennzeichneten Reflexe waren sehr schwach.

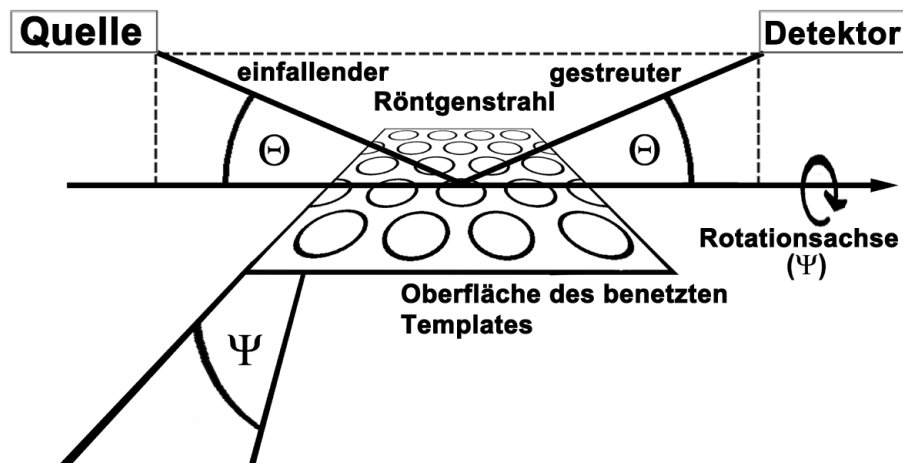


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des für die ψ -Scans verwendeten experimentellen Aufbaus. Röntgenquelle und Detektor sind bei einem vorgegebenen θ - bzw. 2θ -Wert fest justiert. Zunächst ist die Oberfläche des benetzten Templates im rechten Winkel zu der durch den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl aufgespannten Ebene angeordnet. In diesem Fall ist $\psi = 0^\circ$. Im Verlauf der Messung wird das Templat um eine Achse, die durch die Schnittgerade der Templatoberfläche mit dieser Ebene definiert ist, verkippt. Die Streuintensität wird als Funktion des Verkippfungswinkels ψ gemessen.

Eine nähere Untersuchung der Proben 315 und 220 erfolgte mittels sogenannter ψ -Scans. Die Röntgenquelle des Diffraktometers und der Detektor werden dabei fest justiert. Somit ändert sich der θ - bzw. 2θ -Wert bei der Messung nicht. Das Templat wird um eine Achse, die der Schnittgeraden der Templatoberfläche mit der durch den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl aufgespannten Ebene entspricht, verkippt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Ist die Oberfläche des benetzten Templates im rechten Winkel zu der durch den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl aufgespannten Ebene angeordnet, hat der Verkippfungswinkel ψ den Wert 0° . Die Streuintensität wird für den vorein-

gestellten 2θ -Wert als Funktion von ψ gemessen. Dieser Modus hat gegenüber der Messung von Polfiguren einige Vorteile, vor allem kürzere Messzeiten und eine höhere Empfindlichkeit. Andererseits liefern Polfiguren hier keine zusätzlichen Informationen, da die Achse, um die die Probe bei deren Messung um einen Winkel ϕ gedreht wird, parallel zu den Längsachsen der Nanoröhrchen verläuft. Diese sind aber zugleich ihre C_∞ -Symmetrieachsen. Für jeden Winkel ϕ ist bedingt durch die Wandkrümmung dieselbe Zahl Kristallite so orientiert, dass sie zur gemessenen Streuintensität beitragen. Wird die Probe hingegen um die ψ -Achse verkippt, ändert sich die Orientierung der Nanoröhrchen relativ zu Strahlenquelle und Detektor. Liegt eine Textur vor, beobachtet man ein Intensitätsmaximum bei dem ψ -Wert, der dem Winkel zwischen der Templatoberfläche und der Netzebenenschar, an der beim eingestellten θ -Wert Streuung stattfindet, entspricht. Das Maximum ist besonders ausgeprägt, wenn die Netzebenen parallel zur Templatoberfläche orientiert sind und es somit bei $\psi = 0^\circ$ auftritt. Dann erfüllen alle Kristallite die Bragg-Bedingung. Tritt das Maximum der Streuintensität jedoch bei ψ -Werten ungleich null auf, ist wiederum aufgrund der Krümmung der Röhrchenwände nur ein Bruchteil der Kristallite so orientiert, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Desweiteren nimmt die Streuintensität aus messtechnischen Gründen mit größer werdenden ψ -Werten ab. Der Grund hierfür ist, dass der Querschnitt des einfallenden Strahles nicht mit verkippt und bei hohen ψ -Werten damit ein größerer ϕ -Bereich abgedeckt wird.

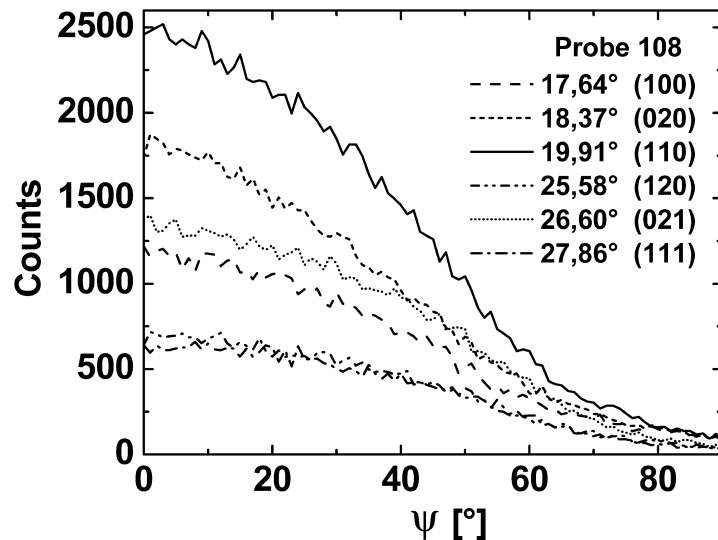


Abbildung 3.11: ψ -Scans von Probe 108 bei den angegebenen 2θ -Werten. In Klammern die (hkl)-Werte der entsprechenden Reflexe von α -PVDF.

Abbildung 3.11 zeigt ψ -Scans, die bei den den intensivsten Reflexen von α -PVDF entsprechenden 2θ -Werten an Probe 108 gemessen wurden. Erwartungsgemäß weist diese Probe keinerlei Textur auf. Für alle 2θ -Werte nimmt die detektierte Zählrate von $\psi = 0^\circ$ bis $\psi = 90^\circ$ aus messtechnischen Gründen ab. Die Kurvenform entspricht dem Produkt aus einer gerätspezifischen Eichfunktion und einem die relative Reflexintensität repräsentierenden Faktor. Die relativen Zählraten bei den einzelnen Messungen entsprechen der Reihenfolge, die aufgrund der Reflexintensitäten der $\theta/2\theta$ -Scans und der Literaturdaten zu erwarten war. Ein gänzlich anderes Bild

ergab sich bei Probe 315 (Abbildung 3.12a). Wie im Falle des $\theta/2\theta$ -Scans wurde die Templatoberseite vermessen. Für einen 2θ -Wert von $18,20^\circ$, der dem (020)-Reflex von α -PVDF entspricht, tritt ein sehr ausgeprägtes Intensitätsmaximum bei $\psi = 0^\circ$ auf. Da bei den $\theta/2\theta$ -Messungen der (020)-Reflex sehr stark und der (040)-Reflex ausgeprägter als in der isotropen Vergleichsprobe 108 war, während andere in Probe 108 intensive Reflexe nicht detektiert wurden, müssen die $\{0k0\}$ -Netzebenen parallel zur Templatoberfläche orientiert sein. Die (100)-, (110)-, (120)-, (021)- und (111)-Netzebenenscharen schließen theoretisch mit den $\{0k0\}$ -Netzebenenscharen und somit mit der Templatoberfläche Winkel von $90,0^\circ$, $62,8^\circ$, $44,2^\circ$, $46,2^\circ$ und $70,7^\circ$ ein. Bei diesen ψ -Werten sollten Maxima auftreten, wenn für die entsprechenden 2θ -Werte ψ -Scans durchgeführt werden. Bei den den (100)- und (111)-Reflexen entsprechenden 2θ -Werten zeigen die ψ -Scans keinerlei Maxima. Im ersten Fall sollte das Intensitätsmaximum theoretisch bei $\psi = 90^\circ$ erscheinen und kann damit aus messtechnischen Gründen nicht detek-

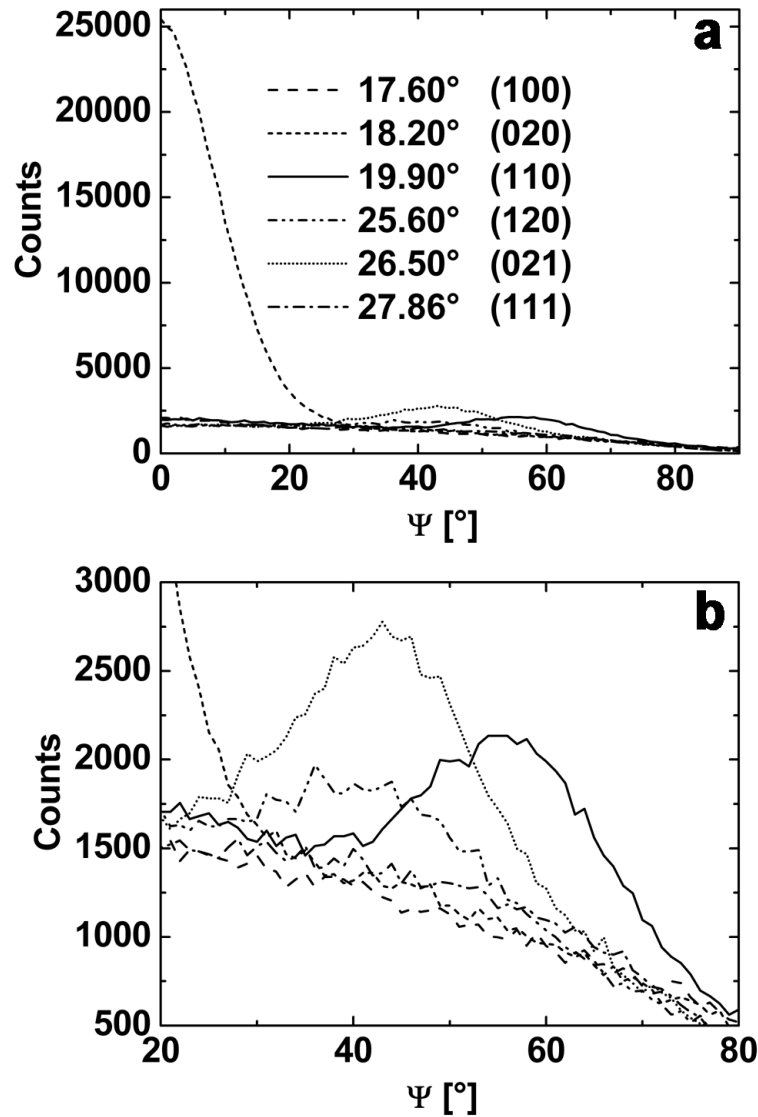


Abbildung 3.12: ψ -Scans von Probe 315 bei den angegebenen 2θ -Werten. In Klammern die (hkl)-Werte der entsprechenden Reflexe von α -PVDF. (a) Übersicht, (b) Vergrößerung des ψ -Bereiches von 20° bis 80° .

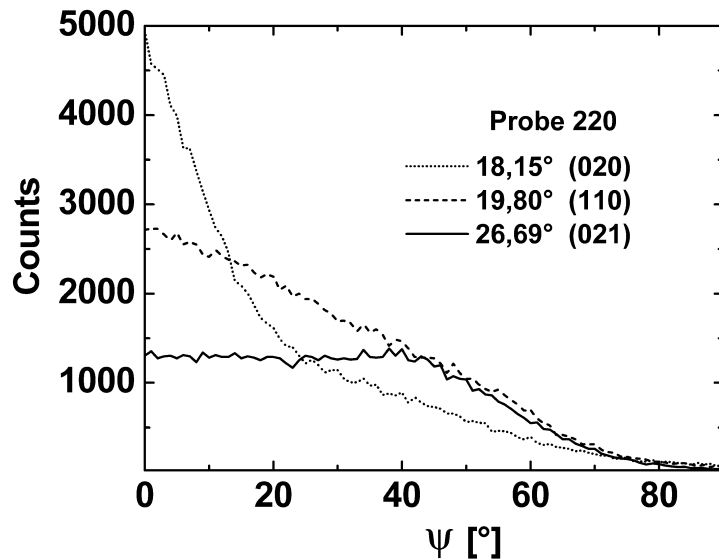


Abbildung 3.13: ψ -Scans von Probe 220 bei den angegebenen 2θ -Werten. In Klammern die (hkl)-Werte der entsprechenden Reflexe von α -PVDF.

tiert werden. In letzterem Fall ist die Intensität des Reflexes so schwach, dass das Maximum im ψ -Scan sich nicht vom Untergrund abhebt.

Die ψ -Scans für 2θ -Werte von $19,9^\circ$, $25,6^\circ$ und $26,5^\circ$, die den (110)-, (120)- und (021)-Reflexen entsprechen, zeigen allerdings Intensitätsmaxima bei ψ -Werten von 56° , 40° und 43° (Abbildung 3.12b). Verglichen mit den theoretischen Werten ist eine Verschiebung zu kleineren Werten zu beobachten. Es dürfte sich um einen Messartefakt handeln, der mit der abnehmenden Empfindlichkeit der Methode mit größer werdenden ψ -Werten zusammenhängt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist eindeutig: PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser, die durch Schmelze-Benetzung hergestellt wurden, weisen eindeutig eine ausgeprägte Textur auf. Das diese über die gesamte Länge der Nanoröhrchen besteht, ist aus Abbildung 3.13 ersichtlich. Diese zeigt ψ -Scans, die an der Templatunterseite von Probe 220 gemessen wurden. Auch hier ist für $2\theta = 18,15^\circ$ entsprechend dem (020)-Reflex ein ausgeprägtes Maximum bei $\psi = 0^\circ$ und für $2\theta = 26,69^\circ$ entsprechend dem (021)-Reflex ein ausgeprägtes Maximum bei $\psi = 40^\circ$ vorhanden. Der ψ -Scan bei $2\theta = 19,8^\circ$ entsprechend dem (110)-Reflex, der im Falle der isotropen Probe 108 die größte relative Intensität besitzt, zeigt kein Maximum. Der Grund für die im Vergleich zu Probe 315 schwächer ausgeprägte Textur dürfte, wie erwähnt, das die halbkugelförmigen Porenböden benetzende PVDF sein, welches bei dieser Messung zur Streuung beiträgt.

3.4.2 Röntgenbeugung an orientierten PVDF–Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser

Im Falle orientierter, aus α -PVDF bestehender Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 400 nm konnte eine ausgeprägte Textur nachgewiesen werden. Der nächste Schritt bestand in der Klärung der Frage, wie die Morphologie der Röhrchenwände vom Durchmesser beziehungsweise der Stärke der Wandkrümmung abhängt. Hierzu wurde Probe 206 untersucht, deren Herstellung durch Benetzung von porösem Al_2O_3 mit einem Porendurchmesser von 55 nm erfolgte. Die Herstellungsbedingungen sind aus Tabelle 3.2 sowie Abbildung 3.2 ersichtlich. Zwar wurde das Templat mit einer PVDF–Lösung benetzt, anders als im Fall von Probe 311 gelang es jedoch nicht, die auf der Templatoberfläche vorhandene PVDF–Schicht mechanisch zu entfernen. Deshalb dürfte beim anschließenden Tempern der Probe durch das dann aufgeschmolzene PVDF auf dem Templat Schmelze–Benetzung stattgefunden haben. Das durch einen $\theta/2\theta$ –Scan erhaltene Diffraktogramm der Templatoberseite entsprach dem von Probe 108. Deren raster-elektronenmikroskopische Untersuchung ergab, dass sie mit einem PVDF–Film bedeckt war. Das Porenarray konnte allerdings mechanisch vom Aluminiumsubstrat getrennt werden. Dann wurde es so auf ein Substrat geklebt, dass die Porenböden wie bei Probe 220 nach oben zeigten. Somit konnte die Röntgenbeugung an der Templatunterseite gemessen werden. Das Ergebnis des $\theta/2\theta$ –Scans ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Diffraktogramme der Proben 315 und 108 gezeigt. Wie bei Probe 315 erscheint nur ein intensiver Reflex, während der bei isotropem α -PVDF intensivste (110)–Reflex nur sehr schwach detektierbar ist. Im Gegensatz zu Probe 315 handelt es sich aber um den (021)–Reflex bei $2\theta = 26,7^\circ$. Bei einem 2θ –Wert von $21,4^\circ$ ist ein weiterer schwacher Reflex sichtbar, dessen Ursprung ungeklärt ist. α -PVDF weist dort ebenso wie die β -⁶⁴ und γ -Form⁶⁷ keinen Reflex auf. Der 2θ –Bereich zwischen 10° und 40° der Proben 206 und 108 ist in Abbildung 3.15 vergrößert gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei $2\theta = 18,3^\circ$ der (020)–Reflex, bei $2\theta = 19,8^\circ$ der (110)–Reflex und bei $2\theta = 35,9^\circ$ der 200–Reflex von α -PVDF jeweils sehr schwach auftritt. Die in den $\theta/2\theta$ –Scans der Proben 108, 315 und 206 detektierten Reflexe sind in Tabelle 3.3 den Literaturdaten⁶³ gegenübergestellt.

Auch bei Probe 206 wurden ψ –Scans gemessen, einmal 13 Tage und einmal sechs Monate nach deren Präparation (Abbildung 3.16). Bei den Messungen 13 Tage nach der Präparation konnte für einen 2θ –Wert von $26,69^\circ$, der dem (021)–Reflex von α -PVDF entspricht, eine ausgeprägte Textur gefunden werden, wobei die maximale Zählrate bei $\psi = 0^\circ$ auftrat. Bemerkenswerterweise besitzt die bei einem geringfügig kleineren 2θ –Wert von $26,48^\circ$ gemessene Kurve eine völlig andere Form. Hier erscheint ein Maximum etwa bei $\psi = 55^\circ$. Der eingestellte 2θ –Wert liegt zwischen den 2θ –Werten für den (120)– und den (021)–Reflex. Der theoretische Winkel zwischen den beiden Netzebenenscharen beträgt 60° . Folglich dürfte das detektierte Maximum von der Streuung an (120)–Netzebenen herrühren. Damit bestätigt sich, dass die (021)–Netzebenen senkrecht auf der Nanoröhrchen–Längsachse stehen und parallel zur Templatoberfläche orientiert sind.

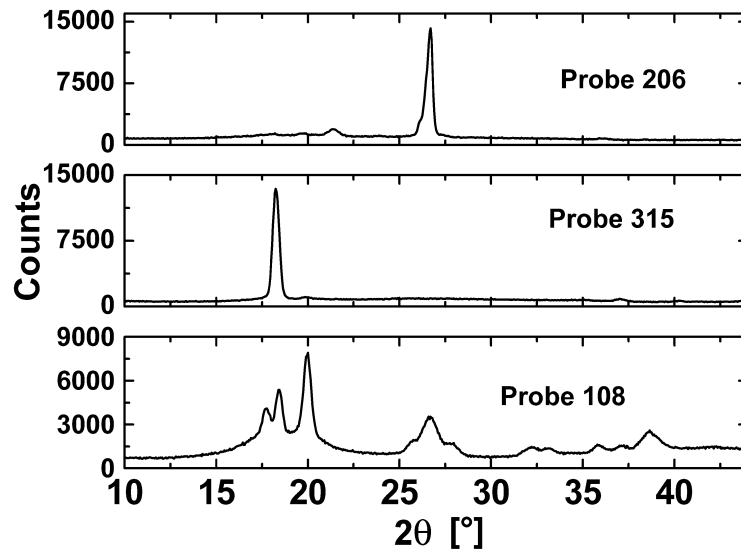


Abbildung 3.14: $\theta 2\theta$ -Scan der Probe 206. Zum Vergleich sind diesem die $\theta 2\theta$ -Scans der Proben 315 und 108 gegenübergestellt. Die PVDF-Nanoröhrchen befanden sich im Templat, wobei die Röntgenbeugung an der Templatunterseite nach dem selektiven Entfernen des Aluminiumsubstrates, mit dem das Porenarray verbunden war, im Reflektionsmodus gemessen wurde.

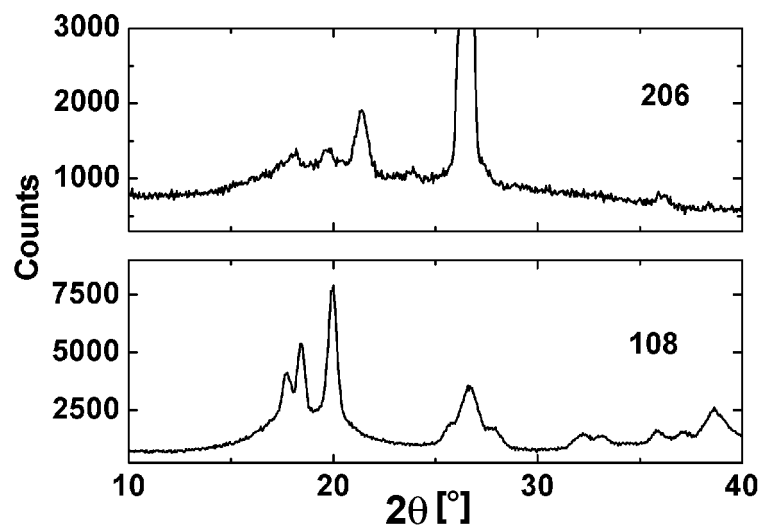


Abbildung 3.15: Vergrößerte Ausschnitte der in Abbildung 3.14 gezeigten $\theta 2\theta$ -Scans der Proben 206 und 108.

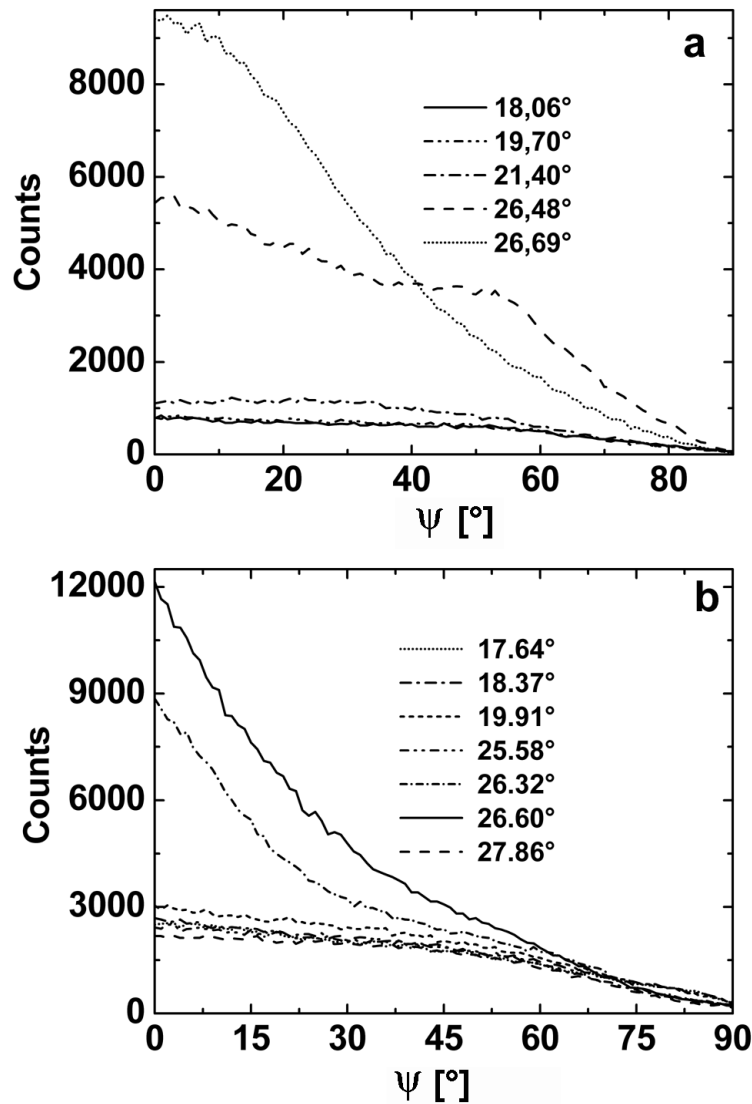


Abbildung 3.16: ψ -Scans von Probe 206 bei den angegebenen 2θ -Werten. (a) Messungen 13 Tage nach der Präparation, (b) Messungen ein halbes Jahr nach der Präparation.

Die Messungen, die sechs Monate nach der Probenpräparation durchgeführt wurden, ergaben ein anderes Bild. Während die ψ -Scans bei 17,64°, 18,37°, 19,91°, 25,58° und 27,86° entsprechend der (100), (020), (110), (120) und (111)-Reflexe von α -PVDF keine Maxima zeigen, weisen die Scans für 2θ -Werte von 26,32° und 26,60° ein ausgeprägtes Maximum bei $\psi = 0^\circ$ auf. Es scheint sich in beiden Fällen um Intensität, die durch Streuung an den (021)-Netzebenen entstand, zu handeln. Bei keiner der gemessenen Kurven erscheint ein Maximum bei einem anderen Winkel. Warum das von den (120)-Netzebenen herrührende Maximum bei 55° nicht detektierbar war, ist unbekannt. Möglicherweise liegt diesem Befund ein Alterungsprozess zugrunde.

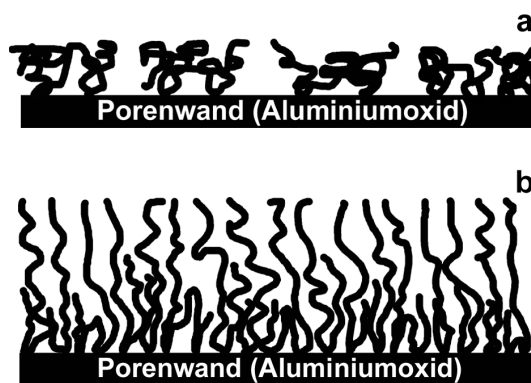


Abbildung 3.17: Verschiedene mögliche Strukturen der benetzenden Polymerschicht auf den Röhrchenwänden. (a) Flachgedrückte statistische Knäuel, die an mehreren Positionen in Kontakt mit der Wand sind. (b) Büstenartige Struktur. Die Anzahl der Ketten pro Wandfläche ist größer, die Anzahl der Wandkontakte pro Kette geringer.

3.5 Schmelze– versus Lösungsbenetzung

Das erste bemerkenswerte Ergebnis der Charakterisierung orientierter Nanoröhrchen mittels Röntgenbeugung ist die Tatsache, dass die durch Benetzung mit einer PVDF–Lösung hergestellte Probe 311 weitgehend amorph ist, während die durch Schmelze–Benetzung hergestellte Probe 315 eine ausgeprägte Kristallinität besitzt. Die Nanoröhrchen beider Proben haben denselben Durchmesser von 400 nm, sie wurden aus demselben Material hergestellt (Tabelle 3.2) und sie wurden auf die gleiche Weise getempert (Abbildung 3.2). Sorgfältiges Entfernen der PVDF–Schicht verhinderte im Falle von Probe 311, dass nachträglich durch aufgeschmolzenes PVDF während des Temperns Schmelze–Benetzung stattfand. Zur Erklärung der unterschiedlichen Kristallinität in den Röhrchenwänden der Proben 311 und 315 können Analogien zu Adsorptionsphänomenen herangezogen werden. Polymere können auf ebenen Substraten sowohl in Form flachgedrückter statistischer Knäuel (Abbildung 3.17a) als auch in Form büstenartiger Schichten (Abbildung 3.17b) adsorbieren.⁴⁹ Im ersten Fall ist die Zahl der adsorbierten Moleküle pro Fläche klein, dafür aber die Zahl der Kontaktpunkte zwischen individuellen Molekülen und dem Substrat groß. Im zweiten Fall ist die Zahl der pro Fläche adsorbierten Moleküle groß, aber die Zahl der Kontaktpunkte zwischen individuellen Molekülen und dem Substrat klein. Es ist anzunehmen, dass Benetzung aus Lösung zur Ausbildung einer aus abgeflachten statistischen Knäueln bestehenden Schicht auf den Porenwänden führt. Die räumliche Überlappung und Durchdringung zwischen den einzelnen Molekülen ist dabei relativ schwach. In einer derartig strukturierten Schicht können sich die PVDF–Ketten nicht zu Lamellenkristallen anordnen, da die Zahl der Moleküle pro Fläche hierfür zu gering ist. Wie aus der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von Nanoröhrchen aus Probe 311 hervorgeht, weisen deren Wände in der Tat zahlreiche Defekte in Form von Poren und Löchern auf (Abbildung 3.8). Dies kann allerdings auch auf eine durch Verdunstung des Lösungsmittels DMF induzierte Phasenseparation zurückzuführen sein.

Anders dürfte die Situation aussehen, wenn die benetzende Flüssigkeit eine Schmelze ist. Dann

entsteht auf der Porenwand offensichtlich eine Polymerschicht mit einer bürstenartigen Struktur. Diese bestünde aus einer relativ großen Anzahl von Polymerketten pro Fläche in Kontakt mit der Porenwand, die zudem bereits als Schmelze, wie die Bezeichnung "bürstenartig" andeutet, eine für die Bildung von Kristalliten günstigere Konformation einnehmen (siehe Abbildung 3.17). Die Polymerketten können sich daher mit vergleichsweise geringem Aufwand zu einer kristallinen Phase zusammenlagern. Sind diese Vorstellungen zutreffend, dann würde die Struktur der Porenwände in hohem Maße von denselben Parametern abhängen, die auch Adsorptionsprozesse beeinflussen.⁶⁸ Beispielsweise sollte es eine Rolle spielen, ob der Benetzungsprozess mit Lösungen in guten, schlechten oder θ -Lösungsmittel beziehungsweise mit Schmelzen durchgeführt wird.

3.6 Krümmungsdirigierte Kristallisation

3.6.1 Morphologie von PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser

Die Röntgenbeugungsexperimente an den orientierten Nanoröhrchen der Proben 315 und 220 ergaben, dass diese aus α -PVDF bestehende, orientierte kristalline Domänen enthalten. Die b-Achsen der Elementarzellen sind dabei parallel, die $\{0k0\}$ -Netzebenen und die a- und c-Achsen senkrecht zur Längsachse der Nanoröhrchen ausgerichtet. Durch Vergleich mit der von Hasegawa et al. veröffentlichten Kristallstruktur von α -PVDF (Abbildung 3.18)⁶² lässt sich ein plausibles Modell für die Morphologie der Röhrchenwände entwickeln. Die PVDF-Ketten stehen senkrecht auf den b- und a-Achsen und sind parallel zur c-Achse. Damit sind sie innerhalb der Kristallite, solange sich die Röhrchen in den Templaten befinden, parallel zur Templatoberfläche angeordnet. Weiterhin stehen sie senkrecht auf der Längsachse der Nanoröhrchen. Dies ist schematisch in Abbildung 3.19 dargestellt. Die Lamellen sind dabei als Projektionen in der Papierebene abgebildet. Abbildung 3.20 verdeutlicht die Orientierung der b-Achse bezüglich der Röhrchenwand.

Während die Polymerketten in den Kristalliten unzweifelhaft senkrecht auf der Nanoröhrchen-Längsachse stehen, ist ungeklärt, welchen Winkel sie mit den Tangentialebenen an der Röhrchenwand einschließen. Aus den Röntgenbeugungsdaten geht nicht hervor, wie die a- und c-Kristallachsen relativ zur Zylinderwand orientiert sind. Beide Achsen können jeweils auf einen beliebigen Punkt des Kreises zeigen, den sie bei einer Rotation des Kristallachsensystems um die b-Achse beschreiben. Somit können die PVDF-Ketten, die die kristallinen Lamellen bilden, wie in Abbildung 3.21a senkrecht auf den Tangentialebenen der Röhrchenwände stehen oder wie in Abbildung 3.21b mit diesen einen Winkel einschließen, der kleiner als 90° ist. Im Verlaufe der ψ -Scans ist in beiden Fällen jeweils dieselbe Zahl Kristallite so orientiert, dass an den dem voreingestellten Reflex entsprechenden Netzebenen Streuung stattfindet. Sie besitzen lediglich eine unterschiedliche relative Position zur ψ -Verkippungsachse.

In diesem Zusammenhang ist die Tatsache von Interesse, dass eine Verkippung der PVDF-

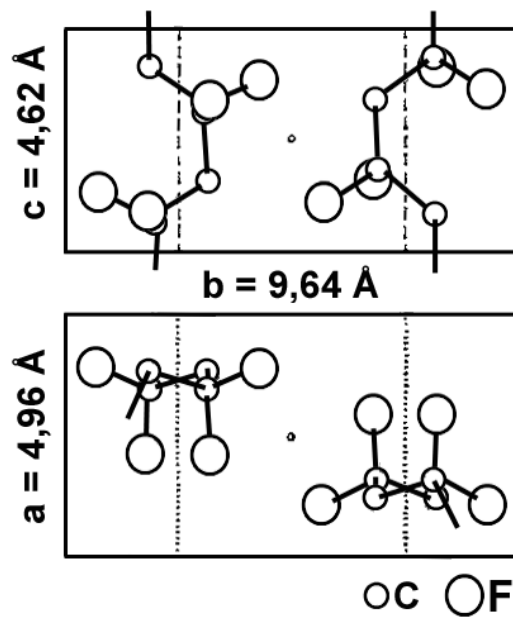


Abbildung 3.18: Kristallstrukturen für α -PVDF nach Hasegawa et al.⁶² Die Ketten sind parallel zur c -Achse und senkrecht zu a - und b -Achse orientiert.



Abbildung 3.19: Schematischer Querschnitt durch PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser entlang der Längsachse. Die Lamellen sind als Projektion in die Papierebene dargestellt. Die Kristallite in der Wand sind so orientiert, dass die kristallographische b -Achse der α -Modifikation parallel zur Längsachse ist. Die PVDF-Ketten stehen somit auf ihr senkrecht.

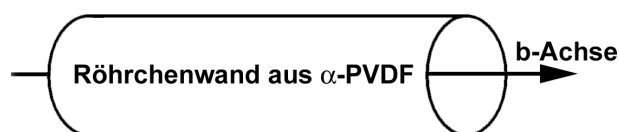


Abbildung 3.20: Vorzugsorientierung der kristallographische b -Achse der α -Modifikation relativ zur Wand der Nanoröhrchen mit $D_p = 400 \text{ nm}$. Sie ist parallel zu der Längsachse der Röhrchen.

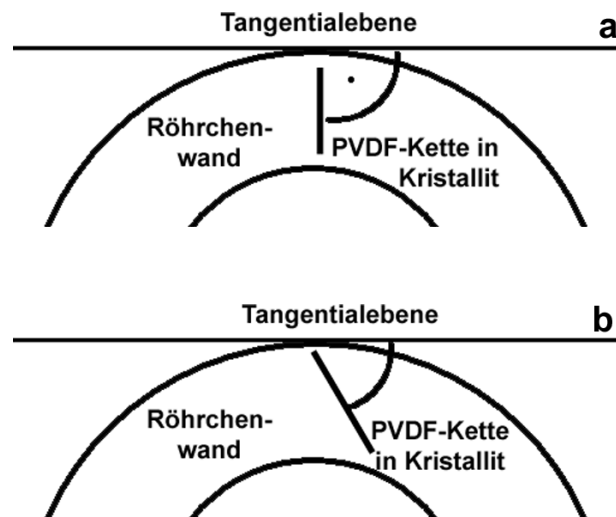


Abbildung 3.21: Verschiedene Orientierungen der Ketten in den Kristalliten von α -PVDF relativ zur Röhrenwand. (a) Die Ketten stehen senkrecht auf der Tangentialebene an der Röhrenwand. (b) Der Winkel zwischen der Tangentialebene an der Röhrenwand und den Ketten ist kleiner als 90° .

Ketten in aus α -PVDF bestehenden Lamellenkristallen relativ zur Lamellen-Normalen beispielsweise von Keith und Padden⁶⁹ oder Lovinger und Keith⁷⁰ gefunden wurde. Der Winkel zwischen den Polymerketten und der Lamellen-Normalen betrug dabei 25° . Eine derartige Verkipfung tritt beim Sphärolit-Wachstum insbesondere dann auf, wenn wie im Falle von α -PVDF an der Grenzfläche der Lamelle ein großer Dichte-Unterschied zur sich anschließenden amorphen Phase existiert. Sie ermöglicht es, relativ viel Volumen benötigende, in die Lamelle zurückfaltende Ketten günstiger an der Grenzfläche anzuordnen. Im Falle der Nanoröhrchen ist die Situation an der Lamellen-Grenzfläche noch extremer: Die Lamellen müssen in amorphe Grenzschichten eingebettet sein. In diesen befinden sich rückfaltende Ketten oder Kettenenden. Aufgrund der begrenzenden Geometrie der Röhrenwände und aufgrund von deren Krümmung steht für sie aber nur sehr eingeschränkter Raum zur Verfügung. Wenn man davon ausgeht, dass an einer gegebenen Stelle der Röhrenwand die Lamellen-Normale durch die Normale der Tangentialebene an der Röhrenwand gegeben ist, kann es folglich vorteilhaft sein, wenn die PVDF-Ketten gegenüber dieser nicht parallel, sondern verkippt sind. Insofern ist es nicht unwahrscheinlich, dass die in Abbildung 3.21b dargestellte Situation der Realität entspricht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass α -PVDF in der $\langle 0k0 \rangle$ -Richtung, zu der die b-Achsen der Elementarzellen parallel sind, die höchste Wachstumsgeschwindigkeit aufweist. So zeigen bei im Volumen wachsenden Sphäroliten aus α -PVDF die b-Achsen radial nach außen.⁶⁵ Lovinger und Wang untersuchten PVDF-Filme auf ebenen Substraten, die durch Erhitzen eines lateral kleinen Bereiches auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes zonenweise aufgeschmolzen wurden. Durch gerichtetes Bewegen der Schmelzzone entlang des Filmes erfolgte in den sich abkühlenden Filmbereichen eine gerichtete Kristallisation.⁷¹ Die so präparierten Filme besaßen eine orientierte, aus α -PVDF bestehende kristalline Phase, wobei die $\langle 0k0 \rangle$ -Richtung und somit die b-Achsen der Elementarzellen parallel zur Bewegungsrichtung der Schmelzzone

waren. Die Textur dieser Filme ähnelt derjenigen, die bei den orientierten, durch Schmelze–Benetzung hergestellten PVDF–Nanoröhrchen gefunden wurde. In beiden Fällen existiert durch äußere Einflüsse eine ausgezeichnete Richtung: Bei der gerichteten Kristallisation in ebenen Filmen ist es die Bewegungsrichtung der Kristallisationszone. Bei den Nanoröhrchen ist es die Richtung parallel zu deren Längsachse. Nur entlang dieser tritt in den Röhrchenwänden keine Krümmung auf. Die $\{0k0\}$ –Netzebenen als diejenigen Kristallflächen mit der höchsten Wachstumsrate orientieren sich jeweils senkrecht zu den jeweiligen ausgezeichneten Richtungen. Der Grund für die Textur der PVDF–Nanoröhrchen ist somit die Ausrichtung der kristallographischen Richtung mit der maximalen Wachstumsrate parallel zu der einzigen Richtung, entlang der die Krümmung der Röhrchenwände gleich null ist. Demzufolge dürfte es sich bei der resultierenden krümmungsdirigierten Kristallisation um ein kinetisches Phänomen handeln.

3.6.2 Morphologie von PVDF–Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser

In den Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser sind in den aus α –PVDF bestehenden Kristalliten die PVDF–Ketten senkrecht zur Längsachse angeordnet. Bedingt durch die Krümmung ist die innere Mantelfläche der Röhrchenwand kleiner als die äußere. Stellt man sich vor, dass die Ketten annähernd parallel angeordnet sind, muss sich an der Innenseite der Röhrchenwand dieselbe Anzahl von PVDF–Ketten mit Grenzflächenkontakt eine kleinere Fläche teilen als an der Außenseite. In der Realität sind dünne Polymerschichten in Kontakt mit festen Substraten in der Regel komplexer aufgebaut. Insbesondere kann nicht vorausgesetzt werden, dass die Dichte der Schicht über deren Dicke konstant ist.⁶⁸ Die Annahme ist naheliegend, dass das Dichte–Maximum in der Nähe der äußeren Mantelfläche liegt, da diese während des Benetzungsprozesses identisch mit der Röhrchenwand ist, an der die Polymerketten adsorbieren. Trotzdem sind bei kleiner werdendem Poren– bzw. Röhrchendurchmesser erhebliche Änderungen der Wandmorphologie zu erwarten. Mit der Wandkrümmung nimmt ebenso die sterische Abstoßung zwischen den PVDF–Ketten an der Innenseite der Röhrchenwände zu. Es dürfte ein Schwellenwert existieren, ab dem die in Abbildung 3.19 dargestellte Wandstruktur der Proben 315 und 220 nicht mehr auftritt. Stattdessen sollte sich eine Wandmorphologie ausbilden, die eine zu starke sterische Abstoßung zwischen einzelnen Molekülen verhindert.

Im Falle von Probe 206 beträgt der Röhrchendurchmesser 55 nm. Dies ist eine Größenordnung, in der ein Übergang vom Nanoröhrchen zum massiven Nanodraht zu erwarten ist. Der Umfang reduziert sich verglichen mit den Proben 315 und 220 von 1250 nm auf 173 nm. Tatsächlich unterscheidet sich die bei Probe 206 gefundene Textur signifikant von der bei den Proben 315 und 220 auftretenden. Die (021) –Netzebenen stehen senkrecht auf den Längsachsen der PVDF–Nanoröhrchen. Die Vorzugsorientierung der Elementarzellen ist verglichen mit den Proben 315 und 220 entsprechend dem Winkel zwischen den (020) – und (021) –Netzebenen von 46° verkippt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Struktur der Röhrchenwände neben zahlreichen anderen Parametern durch die Wandkrümmung in erheblichem Maße beeinflusst wird und von deren Stärke empfindlich abhängt.

4. Morphologie von Komposit–Nanoröhrchen

Die Wahl eines geeigneten Materialsystems ist ein entscheidender Faktor bei der Herstellung funktionalisierter Nanoröhrchen. Für viele Anwendungen wäre es jedoch ausgesprochen vorteilhaft, wenn innerhalb der Röhrchenwände eine spezifische Feinstruktur erzeugt werden könnte. Im Bereich der Energieumwandlung beträfe dies beispielsweise die Anpassung der durch Elektronendonator– und -akzeptorverbindungen geformten Domänenstruktur an die Diffusionslängen von induzierten Ladungen beziehungsweise Exzitonen. Derartige Nanoröhrchen wären als Bauelemente für Solarzellen oder Leuchtdioden von großem Interesse. Das eine entsprechende Phasenmorphologie die Effizienz solcher Geräte steigert, konnte bereits im Falle dünner Filme auf ebenen Substraten gezeigt werden.^{31,32,33}

Wird aus einer aus mehreren Komponenten bestehenden Röhrchenwand mit einer feinen Phasenmorphologie eine Komponente selektiv entfernt, resultieren Nanoröhrchen mit einer erhöhten spezifischen Oberfläche, einer spezifischen Nanorauigkeit oder Nanoporosität. Eine derartige Strukturierung der Röhrchenwand beeinflusst für Anwendungen im Bereich der Katalyse, der Stofftrennung oder Stoffspeicherung wichtige Eigenschaften wie das Adsorptionsvermögen oder die Reaktivität. Folgedessen war es ein wichtiges Ziel, den Herstellungsprozess für die Nanoröhrchen so zu modifizieren, dass die Wandmorphologien von Komposit–Nanoröhrchen maßgeschneidert werden können. Als Modellsysteme wurden verschiedene Palladium (Pd)/Polylactid (PLA)–Mischungen ausgewählt und untersucht. Einerseits handelt es sich bei der Strukturbildung einer Metall/Polymer–Legierung in der begrenzenden Geometrie der Röhrchenwände wissenschaftlich um einen ausgesprochen interessanten Prozess. Andererseits könnten über dieses System durch selektives Entfernen von PLA und dem Templat strukturierte Pd–Nanoröhrchen präpariert werden, die für eine ganze Reihe von Anwendungen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen dürften.

4.1 Phasenseparation und kontrollierte Reifung

Das Maßschneiden der Wandmorphologien von Nanoröhrchen umfasst drei Schritte: Zunächst werden poröse Template mit homogenen mehrkomponentigen Mischungen benetzt. Dabei erhält man die entsprechenden Komposit–Nanoröhrchen (Abbildung 4.1a). Dann induziert man eine Phasenseparation. Diese kann eintreten, wenn eine Komponente ein flüchtiges Lösungsmittel ist und verdampft oder wenn thermisch aus dem Einphasen– in das Zweiphasengebiet gequench

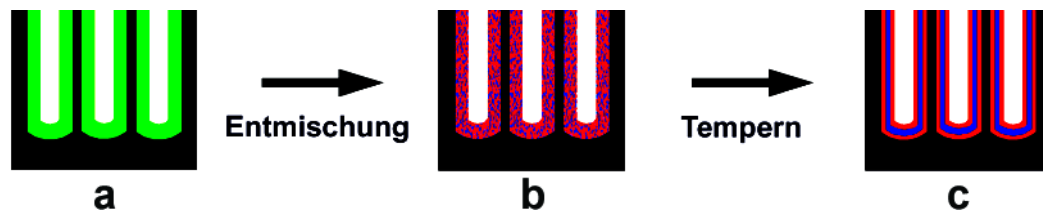


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Erzeugung spezifischer Morphologien in den Wänden von Nanoröhrchen. (a) Ein poröses Templat wird mit einer mehrkomponentigen polymerhaltigen Flüssigkeit benetzt. (b) Durch Temperaturänderung oder Verdampfen eines Lösungsmittels wird eine Entmischung in koexistierende Phasen induziert. (c) Wird das System in flüssigem Zustand gehalten, kann die Morphologie reifen.

wird. Die dabei generierte Phasenmorphologie ist sehr fein und durch kleine Korrelationslängen sowie eine große innere Grenzfläche gekennzeichnet (Abbildung 4.1b). Simultan mit dem Einsetzen der Entmischung beginnt die Phasenmorphologie zu reifen. Dabei raut diese auf, und die für den Zustand des Systems charakteristische Korrelationslängenverteilung verschiebt sich zu größeren Werten. Die treibende Kraft hierfür ist die Verkleinerung der ursprünglich großen Grenzfläche zwischen den koexistierenden Phasen. Diese bilden typischerweise zunächst ein kokontinuierliches Netzwerk. In späteren Reifungsphasen bricht diese Struktur auf. Schließlich erhält man diskrete Partikel dispergiert in einer Matrixphase. Im Falle dünner ebener Filme aus Polymer–Legierungen sind derartige Phänomene in der Literatur ausführlich beschrieben.^{72,73}

Reifung kann allerdings nur auftreten, solange das System in flüssigem Zustand ist. In sehr frühen Reifungsstadien erfolgt sie bei Anwesenheit von hochpolymeren Komponenten durch lokale Konformationsänderungen individueller Polymermoleküle. In diesem Stadium sind die systemspezifischen Korrelationslängen vergleichbar mit den für einzelne Polymere charakteristischen Längen wie dem Gyrationradius. Später wird ein diffusives Regime (Ostwald–Reifung) dominant.⁷⁴ Wenn nur eine der koexistierenden Phasen flüssig ist, aber die Moleküle der die andere Phase bildenden Komponente mobil genug für einen diffusiven Transport sind, sollte Reifung ebenfalls stattfinden. Im Falle polymerhaltiger Mischungen muss das System dafür entweder einen ausreichenden Anteil eines niedermolekularen Lösungsmittels enthalten oder auf eine Temperatur erhitzt sein, bei der die polymeren Komponenten flüssig sind. Ein Einfrieren der Reifung erfolgt dementsprechend mittels Kristallisation oder Verglasung, induziert durch Verdunsten eines Lösungsmittels oder durch Abkühlen. Auch wenn die Entmischung und das Einfrieren der Strukturbildung durch das Verdunsten eines flüchtigen Lösungsmittels hervorgerufen wurden, kann bei nachträglichem Tempern weitere Reifung erfolgen. Dafür muss eine Temperatur gewählt werden, bei der zumindest die Komponenten mit einer kleinen Diffusionskonstante flüssig sind. Entspricht der Reifungsgrad der gewünschten Wandstruktur, wird der Reifungsprozess wieder eingefroren. Auf diese Weise kann die Morphologie in den Röhrchenwänden kontrolliert eingestellt werden (Abbildung 4.1c).

Ein in der Praxis häufig auftretendes System ist eine zwei inkompatible oder teilkompatible nichtflüchtige Komponenten enthaltende Lösung in einem gemeinsamen, flüchtigen Lösungsmittel. Bei einem ausreichend hohem Lösungsmittelanteil liegt die ternäre Mischung in Form

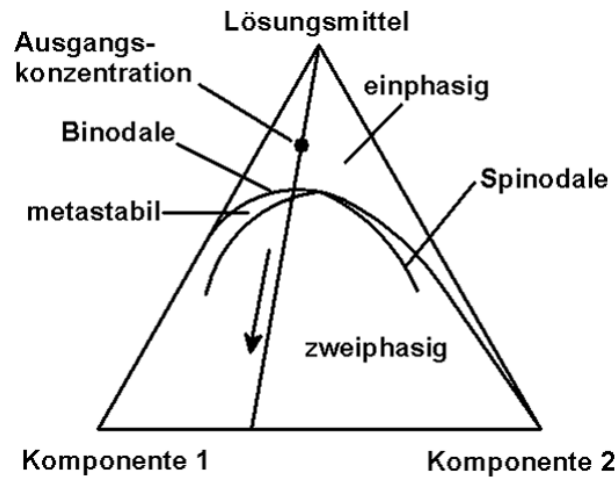


Abbildung 4.2: Phasendreieck zur Darstellung einer Entmischung in einem ternären System aus zwei nichtflüchtigen Komponenten und einem leichtflüchtigen Lösungsmittel: Während die Spitze des Dreiecks dem reinen Lösungsmittel entspricht, repräsentiert die Grundseite das binäre System der nichtflüchtigen Komponenten. Im Einphasengebiet des Phasendreiecks beginnend, bewegt sich das System auf der Verbindungslinie zwischen Spitze und Grundseite in Pfeilrichtung, wenn der Anteil des Lösungsmittels reduziert wird. Dabei tritt spätestens dann Entmischung ein, wenn die Spinodale überquert wird.

einer homogenen Flüssigkeit vor. Mindestens die nichtflüchtige Komponente 1 muss ein Polymer sein, das als Benetzungsträger fungiert. Die zweite nichtflüchtige Komponente kann auch anorganischer Natur sein. Die Lösung wird auf die Templatstruktur getropft, und das Lösungsmittel verdunstet. Anhand des Gibbschen Phasendreiecks (Abbildung 4.2) lässt sich der Vorgang schematisch darstellen. Die Ecken des Dreiecks repräsentieren jeweils die reinen Komponenten, die Dreiecksseiten die entsprechenden binären Systeme. Wenn das Lösungsmittel verdunstet, bewegt sich das System im Phasendiagramm auf einer Linie, die von der dem reinen Lösungsmittel entsprechenden Ecke zur gegenüberliegenden Dreiecksseite, die dem binären System aus dem Polymer und Komponente 2 entspricht, führt. Der Schnittpunkt entspricht der Zusammensetzung des Systems nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels. Er repräsentiert also das Mengenverhältnis der beiden fest gewordenen nichtflüchtigen Komponenten, die jetzt die Wände der Nanoröhrchen bilden. Im Verlauf des Verdunstungsprozesses, durch den sich der Lösungsmittelanteil verringert, wird zunächst die Binodale überquert. Dann befindet sich das System in jenem Bereich des Zweiphasengebietes, in dem es in einem metastabilen homogenen Zustand existieren kann. Nach dem Passieren der Spinodalen erreicht das System jenen Teil des Phasendiagrammes, in dem es als homogene Mischung instabil ist. Es tritt spontan Entmischung in koexistierende Phasen ein, da periodische Konzentrationsfluktuationen zu wachsen beginnen.^{72,75} Die so generierte Phasenstruktur ist durch eine spezifische Nahordnung charakterisiert. Zeitgleich setzt die Morphologie-Reifung ein.

4.2 Phasenseparation in begrenzenden Geometrien

Bei der theoretischen Beschreibung von Strukturbildungsprozessen wie einer Entmischung in koexistierende Phasen geht man in erster Näherung von unendlich ausgedehnten Systemen aus. Finden sie jedoch unter geometrischen Einschränkungen statt, können die Abmessungen des zur Verfügung stehenden Raumes kleiner als systemspezifische Korrelationslängen sein oder Benetzungsprozesse das System maßgeblich beeinflussen. Dies ist bei Nanoröhrchen mit Sicherheit der Fall. Während sie in Richtung ihrer Längsachse als unendlich betrachtet werden können, sind ihre Wanddicke und ihr Umfang endlich. Strukturbildungsprozesse dürften in entscheidender Weise durch die Wandkrümmung beeinflusst werden. Folglich ist eine Phasenseparation in der Hohlzylindergeometrie der Röhrchenwände von großem wissenschaftlichen Interesse. Bisher wurden Grenzflächen– und *confinement*–Effekte allerdings nur für Volumensysteme in Kontakt mit Grenzflächen oder bei dünnen Filmen auf ebenen Substraten untersucht.

Befindet sich ein binäres System in Kontakt mit einer Grenzfläche, kommt es unter Umständen zu Benetzungsübergängen.⁷⁶ Dabei geht ein Zustand, in dem beide koexistierenden Phasen in Kontakt mit der Grenzfläche stehen, in einen Zustand über, in dem ausschließlich eine Phase die Grenzfläche benetzt, oder umgekehrt.

Wird aus dem Einphasengebiet in das Zweiphasengebiet gequenchet, entsteht in der Nachbarschaft der Grenzfläche eine lamellare Morphologie, die durch periodische Konzentrationsfluktuationen parallel zur Grenzfläche charakterisiert ist. Diese schwächen sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche ab, bis die Phasenmorphologie schließlich nur noch die für das Volumen typischen Eigenschaften aufweist. Dieses Phänomen wird als grenzflächenorientierte spinodale Entmischung (*surface-directed spinodal decomposition*) bezeichnet.⁷⁷ In dünnen ebenen Filmen können die von beiden Grenzflächen ausgehenden Konzentrationsfluktuationen interferieren.⁷⁸ Ist die Filmdicke kleiner als die Wellenlänge der Konzentrationsfluktuationen, tritt ein Übergang zu einer zweidimensionalen Morphologie auf. Dabei durchdringen die Domänen die gesamte Filmdicke und stehen in Kontakt mit beiden Grenzflächen.⁷⁹ Diese Phänomene wurden im Falle dünner Filme aus Polymerblends auf ebenen Substraten ausführlich untersucht.

Es ist zu erwarten, dass auch in den Wänden von Nanoröhrchen eine große Mannigfaltigkeit an Morphologien zugänglich ist. Allerdings unterscheidet sich die Geometrie der Röhrchenwände erheblich von der dünner Filme auf ebenen Substraten: Ebene Filme sind in den beiden in der Filmebene liegenden Dimensionen unendlich, während nur in einer Dimension durch die endliche Filmdicke eine Begrenzung existiert und eine Krümmung naturgemäß nicht auftritt.

4.3 Polylactid/Palladium als Modellsystem

Als Modellsysteme für die Herstellung strukturierter Nanoröhrchen wurden PLA/Pd–Mischungen ausgewählt. Hierfür waren drei Gründe ausschlaggebend: Erstens handelt es sich bei der Untersuchung der Strukturbildung in einer Metall/Polymer–Legierung in einer begrenzenden Geometrie um ein interessantes grundlagenwissenschaftliches Problem. Zweitens eignen sich PLA/Pd–Nanoröhrchen aufgrund des großen Kontrastunterschiedes zwischen den Komponenten und der Stabilität von Palladium hervorragend für eine Charakterisierung mittels elektronenmikroskopischer Methoden. Drittens sind durch selektives Entfernen von PLA strukturierte Pd–Röhrchen zugänglich. Diese könnten für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse sein, da sie die Vorteile der Röhrchengeometrie mit den Vorteilen von Pd–Nanopartikeln kombinieren. Pd–Nanopartikel oder –drähte wurden beispielsweise als Katalysatoren,^{80,81,82,83} Sensoren⁸⁴ oder zur Wasserstoff-Speicherung⁸⁵ verwendet. Die durch Templatbenetzung erhaltenen Pd–Nanoröhrchen weisen eine für derartige Anwendungen vorteilhafte, zusätzlich vergrößerte spezifische Oberfläche auf, wenn ihre Wandstruktur einem frühen Reifungsstadium in den PLA/Pd–Kompositnanoröhrchen entspricht.

Diese konnten mittels eines einfachen Verfahrens hergestellt werden: Poröse Template wurden mit einer Mischung aus PLA und Palladium(II)acetat $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Chloroform oder Dichlormethan benetzt. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ist eine besonders geeignete Vorläuferverbindung für Pd, da sie in Anwesenheit von PLA bereits bei Temperaturen von 160°C zerfällt und innerhalb einiger zehn Sekunden Pd(II) zu metallischem Pd(0) reduziert wird. Dies führt zu einer Änderung der Probenfarbe von rot–orange nach schwarz. Die Bildung von kubisch–flächenzentriertem metallischen Pd konnte durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden (Abbildung 4.7). Das selektive Entfernen von PLA kann durch Herauslösen mit organischen Lösungsmitteln oder durch Pyrolyse³⁰ erfolgen. Bilden die Pd–Domänen in den Komposit–Nanoröhrchen ihrerseits eine röhrchenartige Struktur, kann diese freigelegt werden, so dass strukturierte Pd–Nanoröhrchen zugänglich sind. Schließlich stehen mit Chloroform und Dichlormethan gemeinsame Lösungsmittel für PLA und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ zur Verfügung, die aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit nach dem Benetzen rasch verdunsten. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PLA enthaltende Lösungen konnten bereits mittels des Elektrospleinverfahrens zu Nanofasern verarbeitet werden. Nach deren Beschichtung mit Poly–p–xylylen PPX durch chemische Gasphasenabscheidung und Pyrolyse wurden PPX–Nanoröhrchen erhalten, in deren Innenraum sich metallisches Pd befand.⁸⁶

Abbildung 4.3 zeigt die Valenzstrichformel einer PLA-Repetiereinheit. PLA ist ein bioabbaubar-

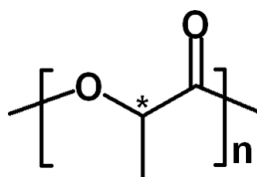


Abbildung 4.3: Valenzstrichformel einer Polylactid–Repetiereinheit. Das mit einem Sternchen gekennzeichnete Kohlenstoffatom ist ein stereogenes Zentrum.

bares Polymer, dass durch kationische Polymerisation von Dilactiden synthetisiert wird.⁸⁷ Da jede Lactyl–Einheit ein stereogenes Zentrum enthält (in Abbildung 4.3 mit einem Sternchen gekennzeichnet), ist PLA entsprechend seiner Taktizität teilkristallin oder amorph. Sind in der Polymerkette D– und L–Lactyl–Einheiten statistisch angeordnet, handelt es sich um ataktisches amorphes Poly–D,L–lactid PDLA. Besteht die Polymerkette jeweils ausschließlich aus D– oder L–Lactyl–Einheiten, handelt es sich um isotaktisches, teilkristallines Poly–D–lactid PDLA beziehungsweise Poly–L–lactid PLLA. Für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurde überwiegend PDLA, teilweise auch PLLA verwendet.

4.4 Reifung in PDLA/Pd–Kompositfilmen

Die Untersuchung der Reifung im System PDLA/Pd erfolgte zunächst an dünnen Filmen mit einer Dicke von 250 nm. Nach dem Entfernen von PDLA konnte die Morphologie der resultierenden strukturierten Pd–Filme durch die statistische Auswertung von REM–Bildern charakterisiert werden, während dies bei den Pd–Nanoröhrchen aufgrund ihrer Geometrie nicht möglich war. Um zu klären, ob die Film–Morphologien eine für spinodale Entmischungen typische Nahordnung aufweisen und um Informationen über die Korrelationslängenverteilungen zu erhalten, wurde das Bildbearbeitungsprogramm Scion Image 4.0.2 verwendet. Die Herstellung der Filme erfolgte durch Aufschleudern von PDLA/Pd(OAc)₂–Lösungen in Chloroform auf Silizium–Wafer. Die erhaltenen PDLA/Pd(OAc)₂–Kompositfilme wurden dann jeweils fünf Minuten sowie sechs, 24 und 48 Stunden bei 200°C getempert. Bei dieser Temperatur wird einerseits Pd(II) innerhalb weniger Sekunden zu metallischem Pd(0) reduziert, andererseits ist PDLA unter diesen Bedingungen flüssig. Danach wurde das PDLA durch Pyrolyse bei 350°C im Vakuum entfernt. Während die Pd–Atome durch flüssiges PDLA offensichtlich bereitwillig diffundieren, wird der Reifungsprozess eingefroren, wenn PDLA nicht mehr als flüssige Matrix zur Verfügung steht. Die strukturierten Pd–Filme lassen sich elektronenmikroskopisch wesentlich besser charakterisieren als die ursprünglich präparierten Komposit–Filme. Im nächsten Schritt wurden diskrete Fourier–Transformationen an 1024 mal 1024 Pixel großen Ausschnitten der erhaltenen REM–Bilder durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt diese sowie als Einfügungen die Ergebnisse der Fourier–Transformationen. Linienscans durch die Fourier–Transformierten, die den radialen Intensitätsverteilungen entsprechen, sind in Abbildung 4.5 dargestellt. In allen Fällen wurden Halos erhalten. Dies bedeutet, dass die Häufigkeitsverteilungen der in den Filmen auftretenden periodischen Fluktuationen der stofflichen Zusammensetzung bei von null verschiedenen endlichen Wellenlängen Maxima besitzen. Somit existiert in den Pd–Filmen eine Nahordnung. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass deren Struktur durch eine spinodale Entmischung erzeugt wurde.

Um die charakteristischen Korrelationslängenverteilungen der Film–Morphologien zu erhalten, wurde jeweils ein Ast der radialen Intensitätsverteilungen der Halos in den Realraum zurückskaliert (Abbildung 4.6). Nach fünfminütigem Tempern setzt die Verteilung bei 16 nm an, während die häufigste Korrelationslänge etwa 60 nm beträgt. Nach 6h ist der Ansatzpunkt

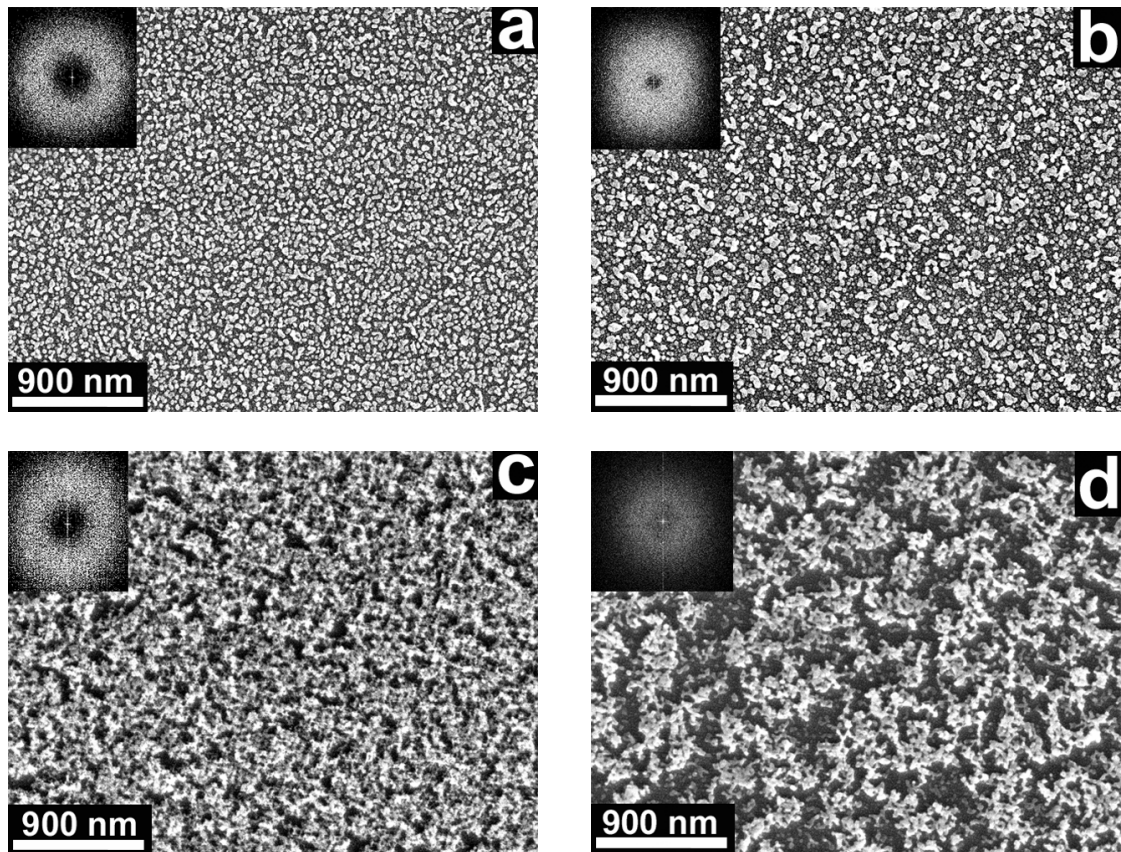


Abbildung 4.4: REM–Aufnahmen der Morphologien strukturierter Pd–Filme (Dicke 250 nm). Die Filme wurden durch Aufschleudern einer 2,5prozentigen Lösung gleicher Massenanteile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA in Chloroform auf Siliziumwafer hergestellt. Dann wurden sie vor dem pyrolytischen Entfernen von PDLLA für (a) fünf Minuten, (b) sechs, (c) 24 und (d) 48 Stunden bei 200°C getempert. Die Einfügungen sind Fourier–Transformationen der Bilder.

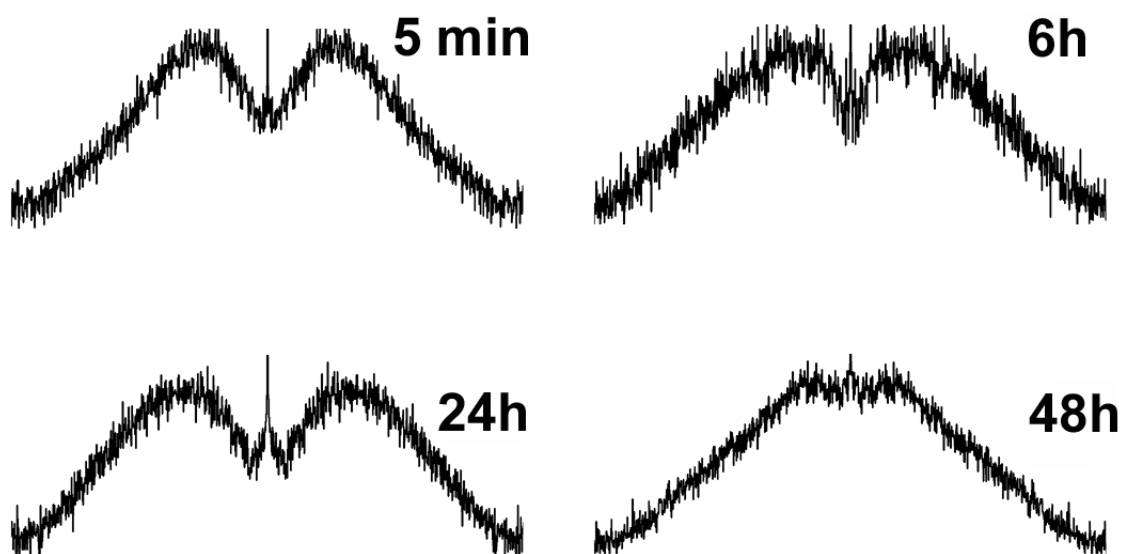


Abbildung 4.5: Radiale Intensitätsverteilungen der Halos, die durch Fourier–Transformationen der in Abbildung 4.4 gezeigten Bilder strukturierter Pd–Filme erhalten wurden.

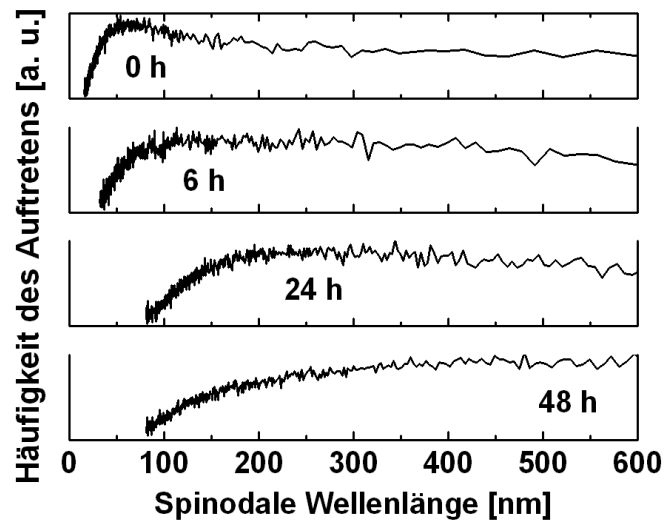


Abbildung 4.6: Korrelationslängenverteilung der in Abbildung 4.4 gezeigten strukturierten Pd–Filme, die durch Rückskalierung der radialen Intensitätsverteilungen der Halos in den Realraum erhalten wurden.

der Verteilung zu 40 nm und ihr Maximum zu etwa 130 nm verschoben. Nach 24h setzt die Verteilung bei 85 nm an, und die häufigste Korrelationslänge beträgt etwa 230 nm. Nach 48h befindet sich der Ansatzpunkt immer noch bei 85 nm, die Verteilung ist jetzt allerdings so breit, dass aus ihr kein Häufigkeitsmaximum mehr abschätzbar ist. Generell wird die häufigste Korrelationslänge mit zunehmender Temperdauer zu höheren Werten verschoben, wobei die Verteilung breiter wird. Dies lässt sich so interpretieren, dass Pd–Atome durch das flüssige PDLLA diffundieren können und die Morphologie der PDLLA/Pd–Kompositfilme durch Ostwald-Reifung aufräut. Allerdings scheint der Reifungsprozess tatsächlich etwas komplexer zu verlaufen. Auffällig ist, dass das Maximum der Korrelationslängenverteilung nach 24stündigem Tempern stärker ausgeprägt ist als nach sechsstündigem Tempern. Möglicherweise liegt dem eine nach sechs Stunden beobachtbare Überlagerung verschiedener Reifungsregimes zugrunde.

Zusammengefasst ergab die Untersuchung der Pd/PDLLA–Kompositfilme, dass die Ausgangsmischung aus PDLLA, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und Chloroform spinodal entmischt und nach der Zersetzung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in den resultierenden Pd/PDLLA–Filmen eine Reifung der Phasenmorphologie auftritt, wenn das PDLLA im flüssigen Zustand gehalten wird.

4.5 Kontrollierte Reifung in PDLLA/Pd–Kompositröhrchen

4.5.1 PDLLA/Pd–Kompositröhrchen mit 55 nm Porendurchmesser

Poröse Aluminiumoxid–Template ($D_p = 55$ nm) wurden zunächst mit PDLLA/Pd(OAc)₂–Lösungen in Dichlormethan oder Chloroform benetzt. Das Verdunsten des Lösungsmittels induziert eine Entmischung in PDLLA– und Pd(OAc)₂–Domänen. Solange der Lösungsmittelanteil ausreichend hoch ist, reift die Morphologie, jedoch tritt durch weiteres Verdunsten rasch eine Verfestigung der Flüssigkeit ein. Einerseits kristallisiert Pd(OAc)₂, andererseits durchläuft PDLLA den Glasübergang. Durch kurzes Erhitzen auf 200°C wird Pd(OAc)₂ zersetzt und Pd(II) zu Pd(0) reduziert. Die Bildung von kubisch–flächenzentriertem metallischen Pd konnte durch Elektronenbeugung an einzelnen Pd–Nanoröhrchen nach dem Entfernen von PDLLA und dem Templat nachgewiesen werden. Abbildung 4.7 zeigt ein für alle untersuchten Proben repräsentatives Beugungsmuster. Da es aus Beugungsringen besteht, besitzt die Wand des Nanoröhrchens eine polykristalline Struktur. Das erhaltene Beugungsbild entspricht den in der Literatur veröffentlichten.⁸⁸

Damit Pd–Atome durch das flüssige PDLLA diffundieren können und Ostwald–Reifung stattfindet, wurden die in den Templaten befindlichen PDLLA/Pd–Kompositröhrchen wie die PDLLA/Pd–Kompositfilme bei 200°C getempert. Der Reifungsprozess wird gestoppt, wenn PDLLA durch Pyrolyse bei 350°C selektiv entfernt wird. Somit lassen sich die kontrollierte Reifung der Wandmorphologie und das selektive Entfernen von PLA in einem Prozessschritt zusammenfassen. Auf diese Weise sind strukturierte Pd–Nanoröhrchen, deren Morphologie dem erreichten Reifungsstadium vor dem Entfernen des Polymers entspricht, direkt zugänglich.

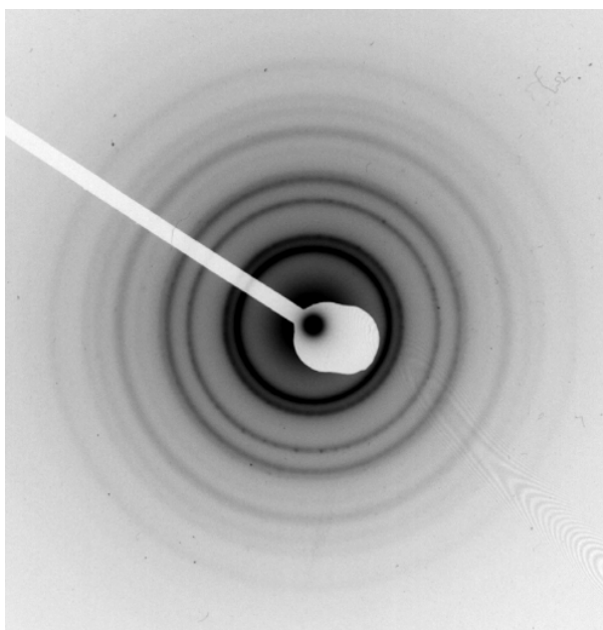


Abbildung 4.7: Typisches Beugungsbild für kubisch–flächenzentriertes Pd, erhalten durch Elektronenbeugung an einem einzelnen Pd–Nanoröhrchen.

Die Resultate der Untersuchung der PDLA/Pd-Kompositfilme legen nahe, dass die Feinstruktur der Röhrchenwände durch die Temperzeit einstellbar ist. Zur systematischen Untersuchung der zugänglichen Wandmorphologien erschien es folglich sinnvoll, die Temperdauer bei 200°C zu variieren. Zunächst wurde poröses Aluminiumoxid (Porendurchmesser $D_p = 55$ nm, Porentiefe $T_p = 50$ µm) mit einer Mischung aus gleichen Massenanteilen Pd(OAc)₂ und PDLA mit Chloroform als Lösungsmittel benetzt. Die nach Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Pd(OAc)₂/PDLA-Kompositnanoröhrchen wurden fünf Minuten bei 200°C getempert und so zu Pd/PDLA-Nanoröhrchen umgewandelt. Anschließend wurden Ultradünnschnitte der Probe mit einem Ultramikrotom präpariert und diese transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 4.8a). Die Wände des Aluminiumoxid-Templates erscheinen in den erhaltenen Bildern dunkel. Sie sind von den knapp 10 nm dicken Wänden der PDLA/Pd-Kompositnanoröhrchen bedeckt. Der Hohlraum im Inneren der Nanoröhrchen ist hell. Abgesehen von vereinzelt, relativ kleinen Pd-Partikeln, die in Abbildung 4.8a als dunkle Punkte erscheinen, tritt in diesem Reifungsstadium keine ausgeprägte Strukturierung auf. Die Röhrchenwände sehen wie mit Schweratomen angefärbte Polymerfilme aus, der größte Teil der Pd-Atome liegt fein in PDLA dispergiert vor. Nach 24stündigem Tempern hingegen enthält die Röhrchenwand eine Monolage 5-10 nm großer Pd-Nanopartikel (Abbildung 4.8b). Abbildung 4.8c zeigt einen etwas größeren Bereich des in Abbildung 4.8b abgebildeten Ultradünnschnittes. Auffällig ist die Morphologie des PDLA/Pd-Kompositfilmes mit einer Dicke von gut 200 nm, der die Oberseite der Aluminiumoxid-Membran bedeckt. Dieser ist im oberen Bildteil sichtbar, wurde allerdings durch die Präparation etwas beschädigt. Die im Film vorhandenen Pd-Partikel sind mit 20-50 nm deutlich größer als diejenigen in den Wänden der Nanoröhrchen. Ferner existiert in Nachbarschaft der Grenzfläche Film/Luft eine zu dieser parallel angeordnete, offensichtlich geschlossene Pd-Schicht. Die Ausbildung dieser Struktur beruht möglicherweise auf einer grenzflächenorientierten spinodalen Entmischung.

Der Vergleich der Abbildungen 4.8a und b ergibt, dass die Morphologie der Röhrchenwände durch Reifungsprozesse einstellbar ist. Die Wachstumsrate der Pd-Kristallite ist aber selbst in Richtung der Nanoröhrchen-Längsachse, in der das System unendlich ist, signifikant kleiner als in dem die Templatoberfläche bedeckenden Film.

Nach 24stündigem Tempern bei 200°C und dem selektiven Entfernen sowohl von PDLA als auch des Aluminiumoxid-Templates bilden die zusammengesinterten Pd-Nanopartikel stabile strukturierte Röhrchen, die sogar einer Ultraschallbehandlung standhalten (Abbildung 4.9a). Wird noch länger getempert, erhält man Pd-Nanoröhrchen aus entsprechend größeren Pd-Nanokristalliten. Nach 48 Stunden liegt ihre Größe zwischen 20 und 50 nm (Abbildung 4.9b). Die Pd-Nanoröhrchen besitzen eine Länge von mehreren Mikrometern (Abbildung 4.10). Die Stabilität ihrer Wände ist offensichtlich nicht so groß, dass sie Längen entsprechend der Tiefe der Templateporen besitzen. Während der Präparation brechen die ursprünglich mehrere zehn Mikrometer langen Nanoröhrchen an mehreren Stellen. Die polykristalline Natur ihrer Wände ist aus Abbildung 4.11 offensichtlich, die ein mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie erhaltenes Detail-Bild einer Nanoröhrchenwand zeigt.

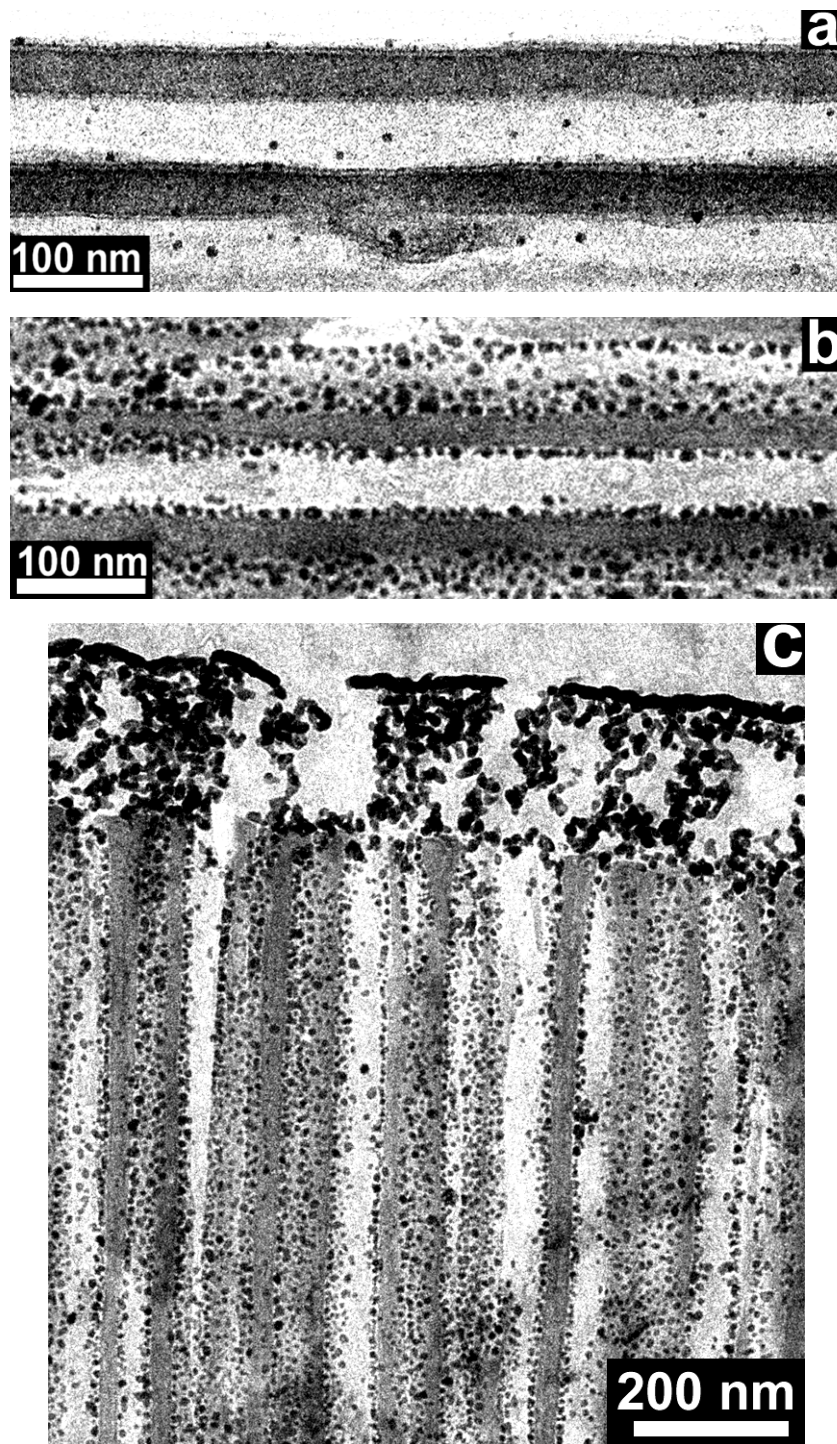


Abbildung 4.8: TEM–Aufnahmen von Ultradünnschnitten von PDLLA/Pd–Nanoröhrchen in Aluminiumoxid–Templaten. Die Herstellung erfolgte durch Benetzung mit einer 1:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie (a) fünfminütiges und (b), (c) 24stündiges Tempern bei 200°C . Die etwa 50 nm dicken, dunkel erscheinenden Porenwände sind von den knapp 10 nm dicken Wänden der Nanoröhrchen bedeckt. Der Innenraum der Röhrchen erscheint hell. In (c) ist im oberen Bildteil ein ca. 200 nm dicker PDLLA/Pd–Film zu sehen, der sich auf der Oberseite des Templates befindet.

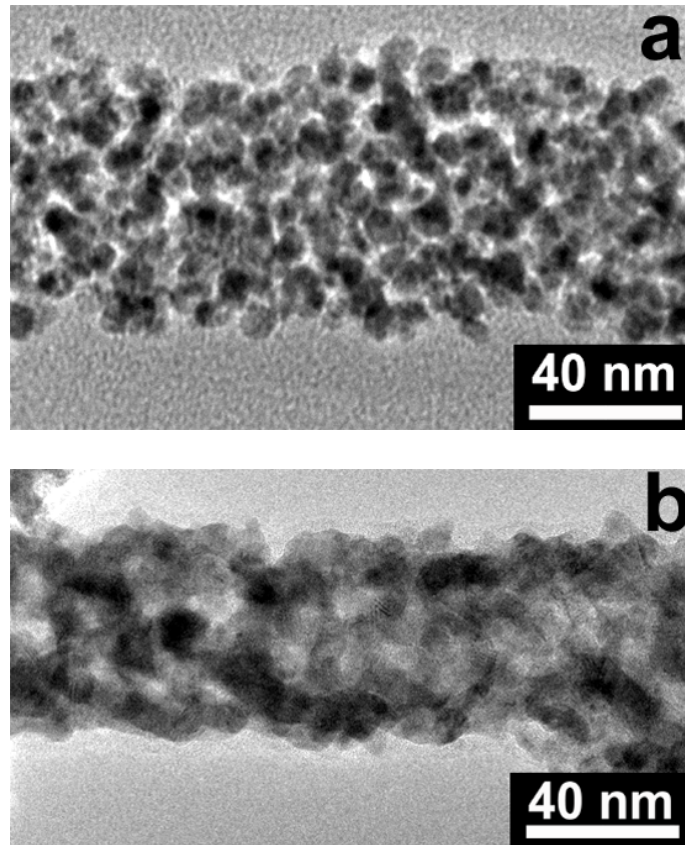


Abbildung 4.9: TEM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat. (a) Nach Benetzen eines Aluminiumoxid–Templates ($D_p = 70$ nm) mit einer 1:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie 24stündigem Tempern bei 200°C . (b) Nach Benetzen eines Aluminiumoxid–Templates ($D_p = 55$ nm) mit einer 1:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie 48stündigem Tempern bei 200°C .

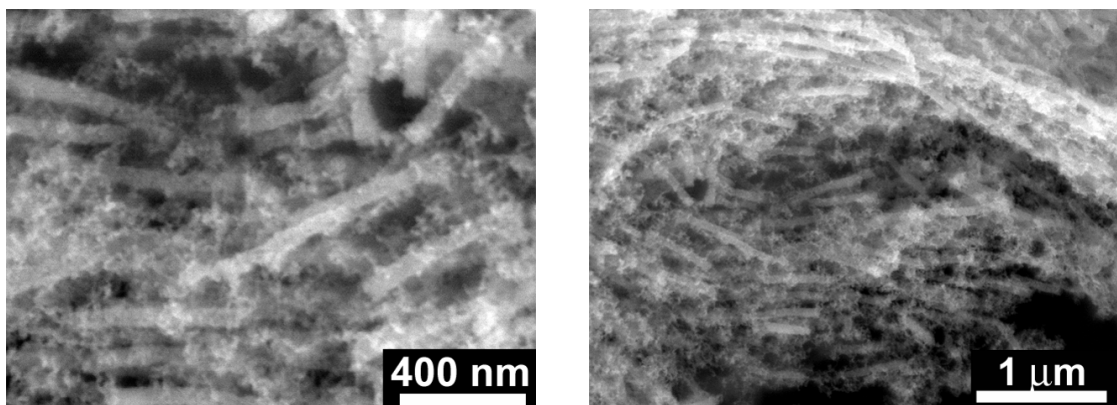


Abbildung 4.10: REM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat. Die Herstellung erfolgte durch Benetzen eines Aluminiumoxid–Templates ($D_p = 55$ nm) mit einer 1:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie 48stündiges Tempern bei 200°C .

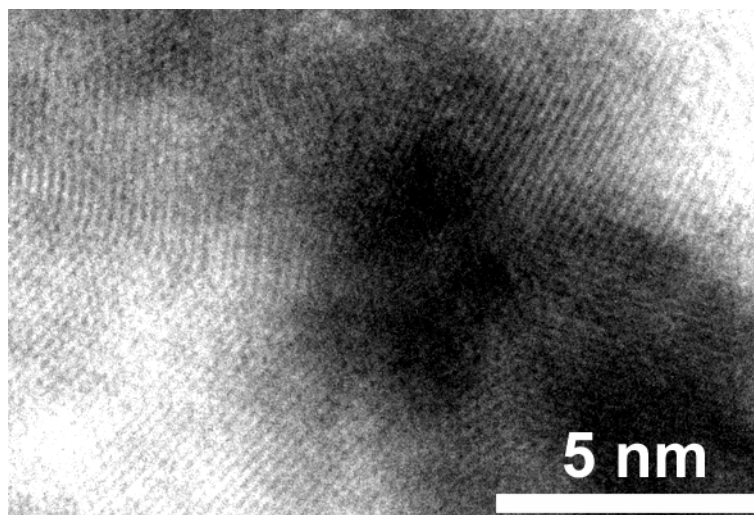


Abbildung 4.11: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme von der Wand eines Pd-Nanoröhrchens nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat, hergestellt durch Benetzen eines Aluminiumoxid-Templates ($D_p = 55$ nm) mit einer 1:1-Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie 48stündiges Tempern bei 200°C .

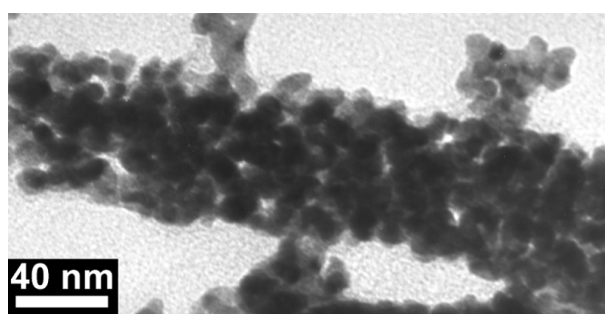
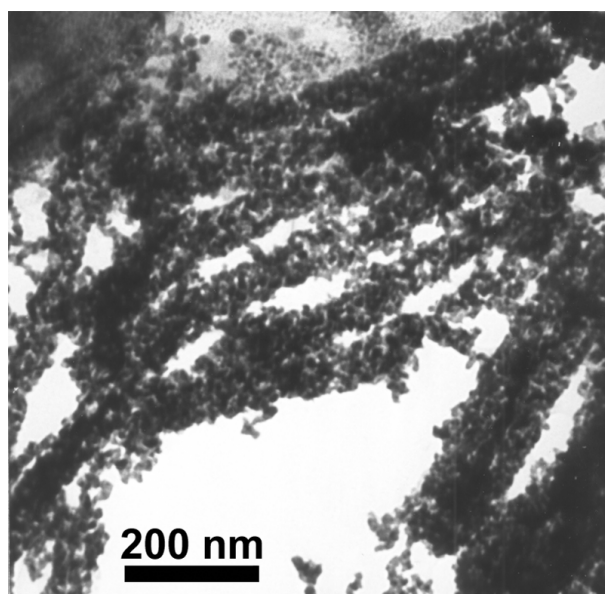


Abbildung 4.12: TEM-Aufnahmen von Pd-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat, hergestellt durch Benetzen eines Aluminiumoxid-Templates ($D_p = 55$ nm) mit einer 2:1-Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie sechsständiges Tempern bei 200°C .

Der Benetzungsprozess, der zur Ausbildung von Nanoröhrchen führt, findet sogar dann statt, wenn die benetzende Lösung zwei Teile $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und ein Teil PDLLA enthält. Bereits nach sechsstündigem Tempern der Kompositröhrchen, die durch Benetzung mit der entsprechenden Lösung mit Chloroform als Lösungsmittel erhalten wurden, sind die Pd-Kristallite mit 10-20 nm größer als diejenigen, die im Falle der 1:1-Mischung nach 24stündigem Tempern die Röhrchenwand bilden. Abbildung 4.12 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Bilder der durch Templat-Benetzung mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /PDLLA 2:1-Lösungen erhaltenen Pd-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat, Abbildung 4.13 rasterelektronenmikroskopische Bilder. Die gezeigten Proben wurden mit Ultraschall behandelt, um die aggregierten Nanoröhrchen zumindest teilweise zu dispergieren.

Alle Pd-Nanoröhrchen, die mittels des hier beschriebenen Verfahrens hergestellt wurden, besitzen aus zusammengesinterten Pd-Nanopartikeln bestehende Wände. Die Bildung der Feinstruktur in den Röhrchenwänden kann über die Reifungsdauer, aber auch über das Mischungsverhältnis der Komponenten gesteuert werden. Die Porosität und Nanorauhigkeit der Pd-Nanoröhrchen lässt sich so gezielt einstellen.

4.5.2 PDLLA/Pd-Kompositröhrchen mit 400 nm Porendurchmesser

Verringert man durch Verwendung von Templaten mit einem größeren Porendurchmesser die Krümmung der Röhrchenwand, weisen die Pd-Kristallite eine höhere Wachstumsrate auf. Dies konnte durch die Untersuchung von Nanoröhrchen gezeigt werden, deren Präparation durch Benetzen von porösem Aluminiumoxid mit $D_p = 400$ nm und $T_p = 100$ μm mit einer Lösung aus gleichen Teilen $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA in Chloroform erfolgte. Abbildung 4.14a zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Röhrchenwand eines Pd-Nanoröhrchens, dessen Herstellung durch sechsstündiges Tempern der Pd/PDLLA-Kompositröhrchen bei 200°C erfolgte. Bereits nach dieser vergleichsweise kurzen Zeit erreichen die Pd-Kristallite eine Größe von 20-50 nm. Im Falle der Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser wurde hierfür eine Temperdauer von 48 Stunden benötigt.

Dieser Befund ist intuitiv verständlich: In einem ebenen Film werden sich die Pd-Kristallite so orientieren, dass die Kristallflächen mit der höchsten Wachstumsrate senkrecht zur Filmebene stehen und die Hauptwachstumsrichtung in dieser liegt. Die Pd-Kristallite können dann in der Filmebene mit der maximal möglichen Geschwindigkeit wachsen. In den gekrümmten Nanoröhrchenwänden existiert dagegen nur eine ausgezeichnete Wachstumsrichtung parallel zur Nanoröhrchen-Längsachse, entlang der keine Krümmung auftritt. Auch wenn die Hauptwachstumsrichtung der Pd-Kristallite wie bei den PVDF-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser parallel zur Nanoröhrchen-Längsachse ausgerichtet ist (Abschnitt 3.6.1), besteht zwischen dem Polymer PVDF und dem Metall Pd möglicherweise ein entscheidender Unterschied. Die Ausrichtung der Netzebenen in den PVDF-Lamellenkristallen folgt offensichtlich der Wandkrümmung. Ihre relative Orientierung zu den Tangentialebenen an der Röhrchenwand bleibt unverändert. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften adaptieren Polymerkristalle somit die

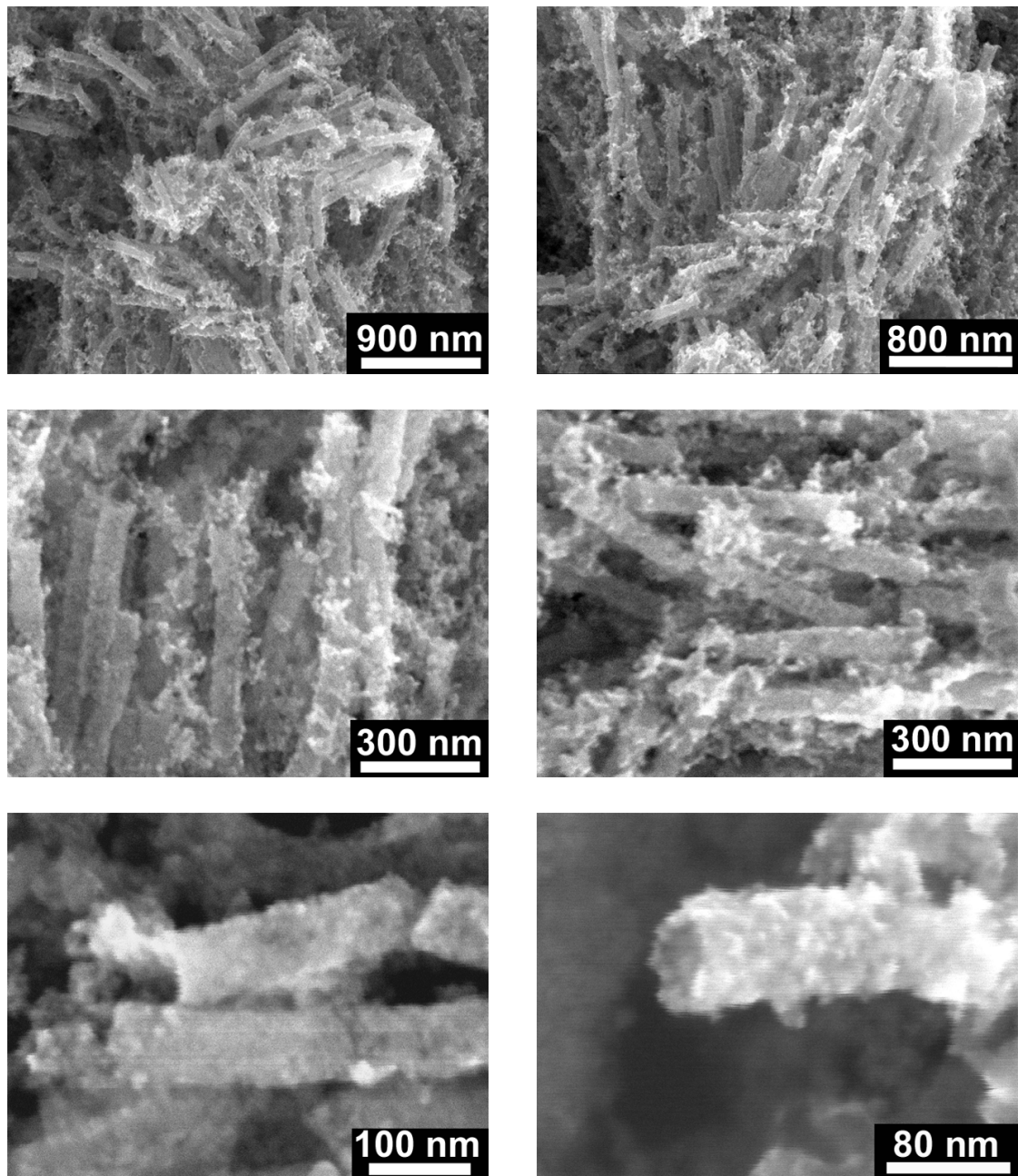


Abbildung 4.13: REM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat, hergestellt durch Benetzen eines Aluminiumoxid–Templates ($D_p = 55$ nm) mit einer 2:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie sechsständiges Tempern bei 200°C .

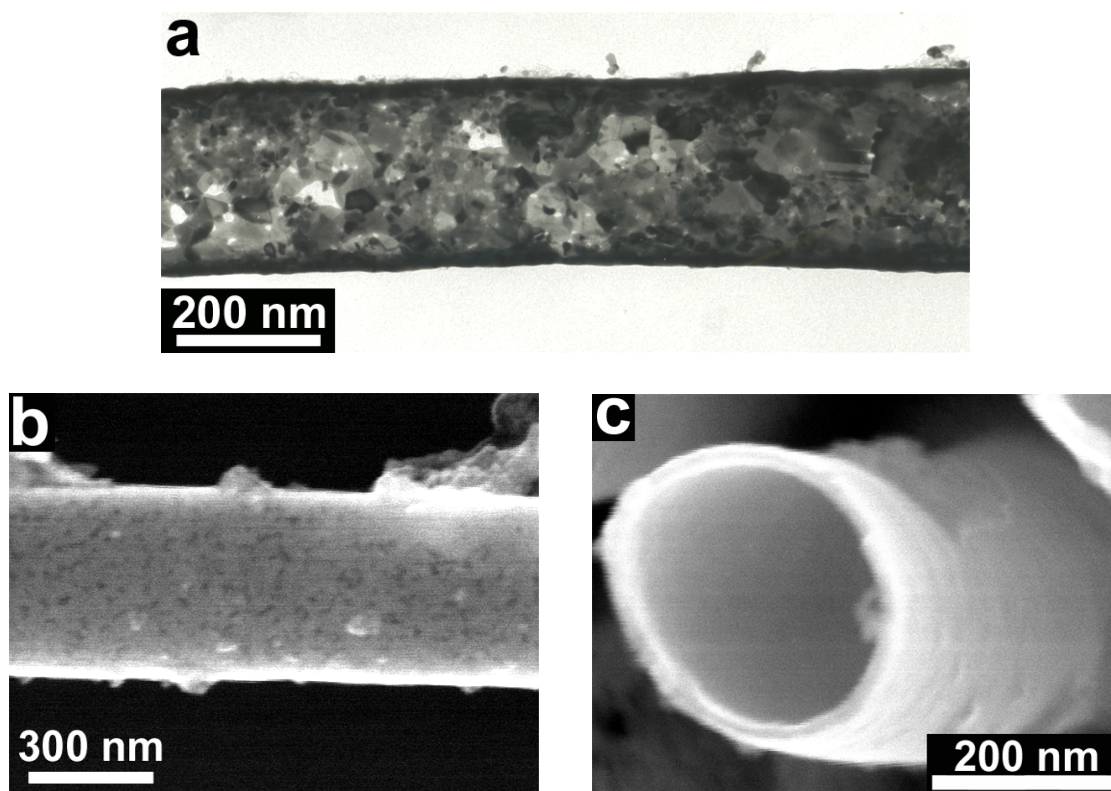


Abbildung 4.14: Pd–Nanoröhrchen nach Benetzen eines Aluminiumoxid–Templates ($D_p = 400$ nm) mit einer 1:1–Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie sechsständigem Tempern bei 200°C . Das PDLLA und das Templat wurden selektiv entfernt. (a) TEM–Bild der Wand eines Nanoröhrchens, (b) REM–Bild der Wand eines Nanoröhrchens, (c) REM–Bild des Querschnitts durch ein Nanoröhrchen.

Wandkrümmung und verkrümmen sich ebenfalls. Im Falle der Pd–Kristallite könnte die Situation grundlegend anders sein: Die bei der Bildung des Kristallkeimes einmal vorgegebene Ausrichtung der Netzebenen bleibt im Verlaufe des Kristallitwachstums unverändert, während sich ihre relative Orientierung zur Röhrchenwand entsprechend ändert. Die Kristallflächen mit der größten Wachstumsrate müssen der Wandkrümmung folgend ständig versetzt werden. Dies ist nur möglich, wenn auch solche Kristallflächen am Wachstumsprozess partizipieren, die eine geringere Wachstumsrate aufweisen. Dies verlangsamt den gesamten Wachstumsprozess. Dieser Effekt sollte bei gegebener Film– bzw. Wanddicke umso ausgeprägter sein, je stärker die Krümmung ist. Eine nähere Untersuchung der Kristallstruktur der Pd–Nanoröhrchen einschließlich einer möglicherweise vorhandenen Textur und ein Vergleich mit der Struktur der PVDF–Nanoröhrchen sollte ein lohnender Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Die Abbildungen 4.14b und c zeigen REM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser. Die Seitenansicht in Abbildung 4.14b ist insbesondere im Zusammenhang mit der TEM–Aufnahme eines ähnlichen Röhrchensegments in Abbildung 4.14a von Interesse. Das TEM–Bild gibt Aufschluss über die Domänenstruktur der Wand, das SEM–Bild über die Oberflächentopographie. Die Röhrchenwand weist Poren mit einer Größe von 10 - 50 nm auf. Diese sind offensichtlich Lücken zwischen einzelnen Kristalliten. Ein Querschnitt eines Na-

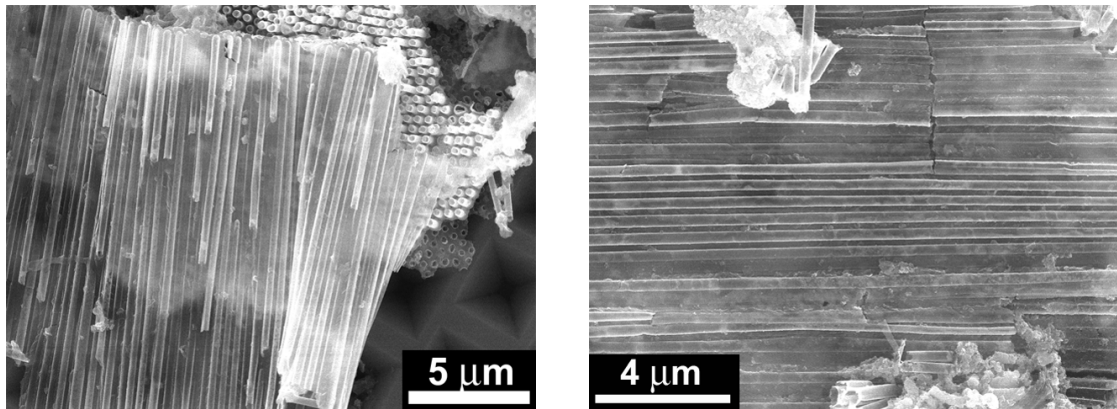


Abbildung 4.15: REM-Bilder von Arrays aus Pd-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat. Die Herstellung erfolgte mittels Benetzen eines Aluminiumoxid-Templates ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 100 \text{ µm}$) mit einer 1:1-Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie sechsständigem Tempern bei 200°C

noröhrchens ist in Abbildung 4.14c abgebildet. Die Wandstärke der Nanoröhrchen beträgt etwa 10 nm.

Die Pd-Röhrchen besitzen eine der Tiefe der Templatporen entsprechende Länge von mehreren zehn Mikrometern, wobei sie zusammengehalten durch Adhäsion hochgeordnete Anordnungen bilden (Abbildung 4.15). Die Abbildungen 4.16a und b zeigen die Spitzen von Pd-Nanoröhrchen, die Repliken der Böden der Templatporen sind. Ihre Herstellung erfolgte durch 48ständiges Tempern bei 200°C . Die Pd-Kristallite sind etwa 50-100 nm und die Poren in den Röhrchenwänden etwa 20-50 nm groß.

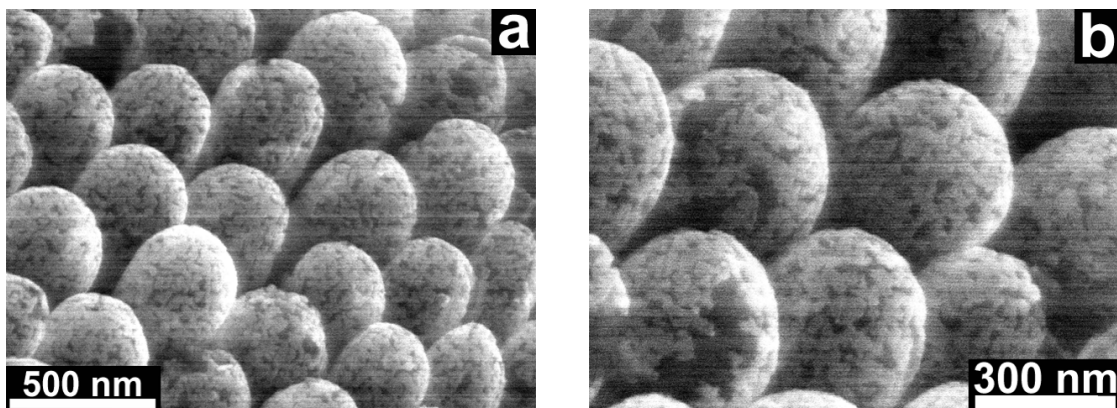


Abbildung 4.16: REM-Bilder von Arrays aus Pd-Nanoröhrchen nach dem selektiven Entfernen von PDLLA und dem Templat. Die Herstellung erfolgte mittels Benetzen eines Aluminiumoxid-Templates ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 100 \text{ µm}$) mit einer 1:1-Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PDLLA mit Chloroform als Lösungsmittel sowie 48ständigem Tempern bei 200°C

4.6 Röhrchenmorphologien mit Reifungsgradienten

Alle für diese Arbeit verwendeten Template aus porösem Aluminiumoxid und makroporösem Silizium besitzen Sackporen. Diese sind nur an einem Ende geöffnet und am anderen geschlossen. Wird ein derartiges Templat mit einer Mischung, die ein leichtflüchtiges Lösungsmittel enthält, benetzt, verfestigt sich diese aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels. Dabei verarmt dieses zuerst an den Porenböden und zuletzt an den Porenöffnungen. Die Folge ist, dass das die Porenwände benetzende Material umso länger im flüssigen Zustand bleibt, je kleiner der Abstand zur Porenöffnung ist. Im hier zu diskutierenden Fall besteht die benetzende Flüssigkeit aus zwei nichtflüchtigen inkompatiblen Komponenten und einem verträglichkeitsvermittelnden Lösungsmittel. Dann kann auch der Zeitraum zwischen dem Eintreten einer Entmischung und der Verfestigung, der für die Morphologiereifung zur Verfügung steht, für verschiedene Wandsegmente eines in einer Templatpore befindlichen Nanoröhrchens unterschiedlich lang sein. Entsprechend werden vor dem Einfrieren des Strukturbildungsprozesses entlang der Längsachse des Nanoröhrchens verschiedene Reifungsstadien erreicht. Somit weisen die Nanoröhrchen einen Reifungsgradienten auf. Die Morphologie sollte dabei in der Nähe der Porenböden früheren und in der Nähe der Porenöffnungen späteren Reifungsstadien entsprechen. Der Grund hierfür ist, dass die Zone, in der Verfestigung stattfindet, vom Porenboden Richtung Porenöffnung wandert.

Tatsächlich tritt bei durch Templatbenetzung mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PLA}$ -Lösungen hergestellten Pd-Nanoröhrchen ein deutlicher Übergang zwischen zwei verschiedenen Morphologietypen auf, sofern die Strukturbildung aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels erfolgt. Beispielsweise wurde eine $\text{PLLA}/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Mischung im Verhältnis 3:1 in Form einer 4,5prozentigen Lösung in Dichlormethan auf poröses Aluminiumoxid mit einer Porentiefe von 100 μm und einem Porendurchmesser von 400 nm getropft. Die weitere Präparation der Probe erfolgte durch 15minütiges Tempern bei 160°C, Erhitzen auf 300°C innerhalb von 15 Minuten und einstündiges Tempern bei dieser Temperatur zum pyrolytischen Entfernen von PLLA (Abbildungen 4.17a bis c). Die Morphologie der Nanoröhrchen wurde unter diesen Bedingungen im wesentlichen während der Verdunstung von Dichlormethan vor dem Tempern erzeugt. Das Resultat nach dem Entfernen des Templates sind Anordnungen paralleler Röhrchensegmente aus der direkten Nachbarschaft der Templatporenöffnungen. Diese sind mit einem Pd-Film verbunden, der zwischen den Porenöffnungen die Templatoberseite bedeckte, und besitzen eine Länge von ein bis zwei Mikrometern, bevor sie kollabieren.

Abbildung 4.17d zeigt Pd-Nanoröhrchen, deren Herstellung durch Benetzung mit einer $\text{PDLLA}/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Mischung im Verhältnis 1:1 als dreiprozentiger Lösung in Dichlormethan erfolgte. Die Probe wurde bei 160°C in den Ofen gelegt. Anschließend wurde innerhalb von 20 Minuten auf 350°C erhitzt und bei dieser Temperatur 90 Minuten getempert. Rechts sind Öffnungen der Nanoröhrchen zu erkennen, die Repliken der Öffnungen der Templatporen sind. Ungefähr zwei Mikrometer von diesen entfernt kollabiert die Röhrchenform auch bei dieser Probe. Das Wandmaterial der Röhrchensegmente in der Nähe der Öffnungen der Templatporen

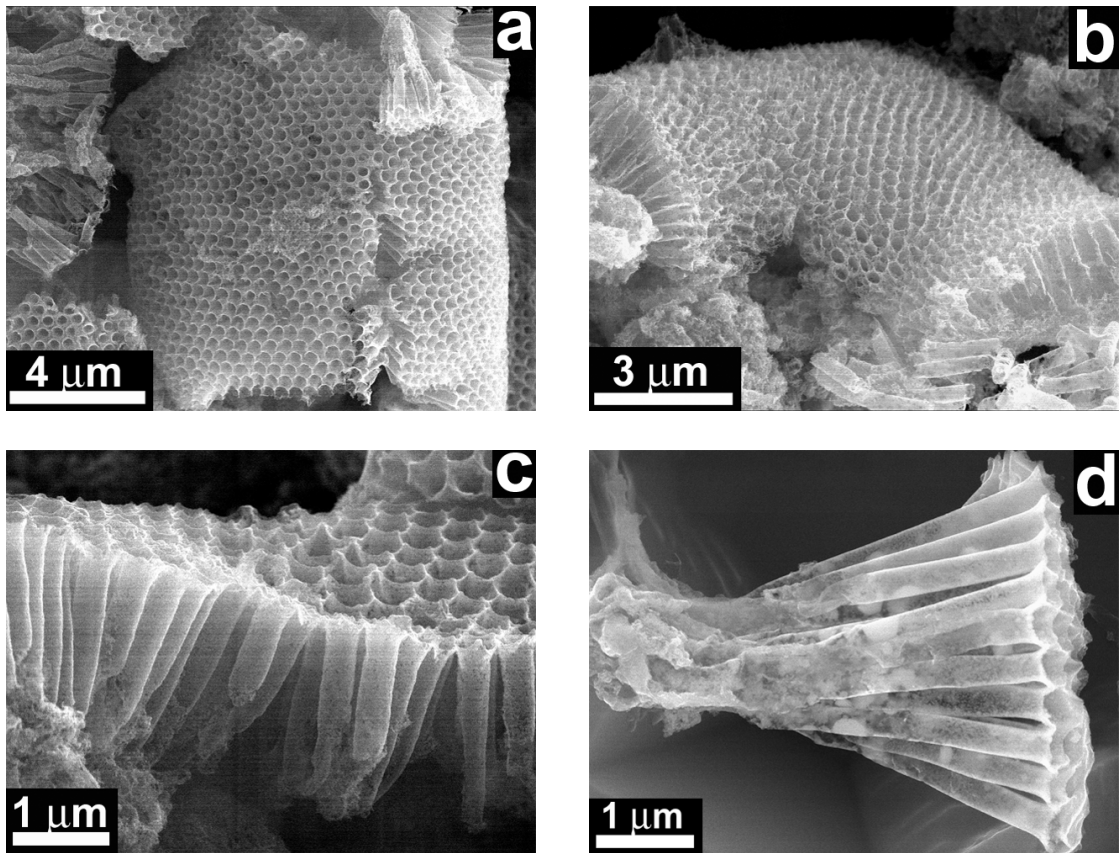


Abbildung 4.17: REM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen mit einem Morphologiegradienten, die durch Lösungsbenetzung von Aluminiumoxid–Templaten ($D_p = 400 \text{ nm}$, $T_p = 100 \text{ µm}$) erhalten wurden. (a–c) Verwendete Lösung: PLLA/Pd(OAc)₂–Mischung im Verhältnis 3:1 als 4,5prozentige Lösung in Dichlormethan. (d) Verwendete Lösung: PDLLA/Pd(OAc)₂–Mischung im Verhältnis 1:1 als dreiprozentige Lösung in Dichlormethan. Die Morphologie wurde durch Verdunstung des Lösungsmittels erzeugt.

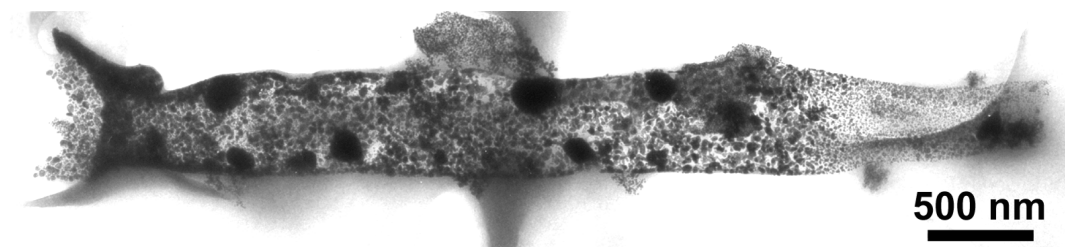


Abbildung 4.18: TEM–Aufnahme eines Pd–Nanoröhrchens aus derselben Probe wie das in Abbildung 4.17d gezeigte. Die Porenöffnung links ist eine Replik der Öffnung der Templatpore.

war lange genug flüssig, um ein späteres Reifungsstadium als die weiter von der Porenöffnung entfernt platzierten Röhrchensegmente zu erreichen. Dieses spätere Reifungsstadium ist durch große Pd-Domänen gekennzeichnet, die nach dem Entfernen von PDLLA und dem Templat stabile Röhrchenstrukturen bilden, wie aus TEM-Untersuchungen hervorgeht. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Links befindet sich das vor dem Entfernen des Templates an der Porenöffnung befindliche Röhrchenende. Das sich daran anschließende, etwa fünf Mikrometer lange zylindrische Röhrchensegment weist isolierte Pd-Domänen mit Abmessungen von 100 bis 200 nm auf, während der größte Teil der Wand aus einige zehn Nanometer großen, ein kokontinuierliches Netzwerk bildenden Pd-Kristalliten besteht. Rechts im Bild erkennt man eine Übergangszone mit einer Länge von etwa 300 nm, innerhalb derer die Größe der Pd-Kristallite deutlich abnimmt. Im Anschluss an diesen Bereich bilden diese keine stabile Röhrchenstruktur mehr aus.

Das ein ausgeprägter Übergang zwischen zwei Morphologietypen auftritt, ist auch aus Abbildung 4.19 ersichtlich. Abbildung 4.19a zeigt eine TEM-Aufnahme eines Röhrchensegments aus der selben Probe wie in Abbildung 4.17d. Details sind in den Abbildungen 4.19b, c und d dargestellt. Die Röhrchensegmente, die sich in der Nähe der Porenöffnung befunden haben, bestehen aus großen Kristalliten, die eine glatte, geschlossene Wand bilden (Abbildung 4.19b). Ziemlich abrupt werden die Kristallite kleiner (Abbildung 4.19c) und erreichen Abmessungen von 5-20 nm (Abbildung 4.19d). Die Rasterelektronenmikroskopie, welche als komplementäre Methode zur Transmissionselektronenmikroskopie die Oberflächenstruktur der Nanoröhrchen abbildet, erlaubt ebenfalls eine deutliche Detektion des Morphologieüberganges (Abbildung 4.20). Die dargestellten Pd-Nanoröhrchen stammen aus derselben Probe wie die in Abbildung 4.17a bis c gezeigten. Die Wandsegmente, die der Porenöffnung benachbart waren, erscheinen hier glatt, besitzen aber einige zehn Nanometer große Poren. Daran schließen sich, bevor die Röhrchenstruktur kollabiert, die in den TEM-Bildern durch kleinere Pd-Kristallite gekennzeichneten Wandsegmente an. Diese besitzen eine ausgeprägt raue Oberflächenstruktur.

Zur Erklärung dieses Befundes drängt sich die Annahme, dass der Morphologieübergang mit einem Benetzungsübergang zusammenhängt, geradezu auf. Weiter entfernt von den Porenöffnungen läge eine für den Nichtbenetzungsfall charakteristische Morphologie vor. Sowohl die ursprünglich vorhandenen Pd(OAc)₂- als auch die PLA-Domänen stehen dabei in Kontakt mit den Grenzflächen Röhrchenwand/Porenwand und Röhrchenwand/Luft. Dieser Zustand entspräche zugleich einem früheren Reifungsstadium mit einer vergleichsweise feinen Phasenstruktur. Die eine relativ glatte Hohlzylinderstruktur formenden Pd-Domänen in der direkten Nachbarschaft der Porenöffnungen entstammen offensichtlich einer lamellaren Wandmorphologie. PLA besitzt als organisches Polymer von allen anwesenden Materialien die niedrigste Oberflächenenergie. Folglich erscheint es plausibel, dass eine PLA-haltige Phase die Pd-Domänen eingehüllt. Dies ist der ein späteres Reifungsstadium repräsentierende benetzende Fall, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich nur eine von zwei koexistierenden Phasen in Kontakt mit den Grenzflächen befindet.

Ein Ultradünnschnitt eines Aluminiumoxidtemplates ($D_p = 400$ nm), dessen Porenwände mit

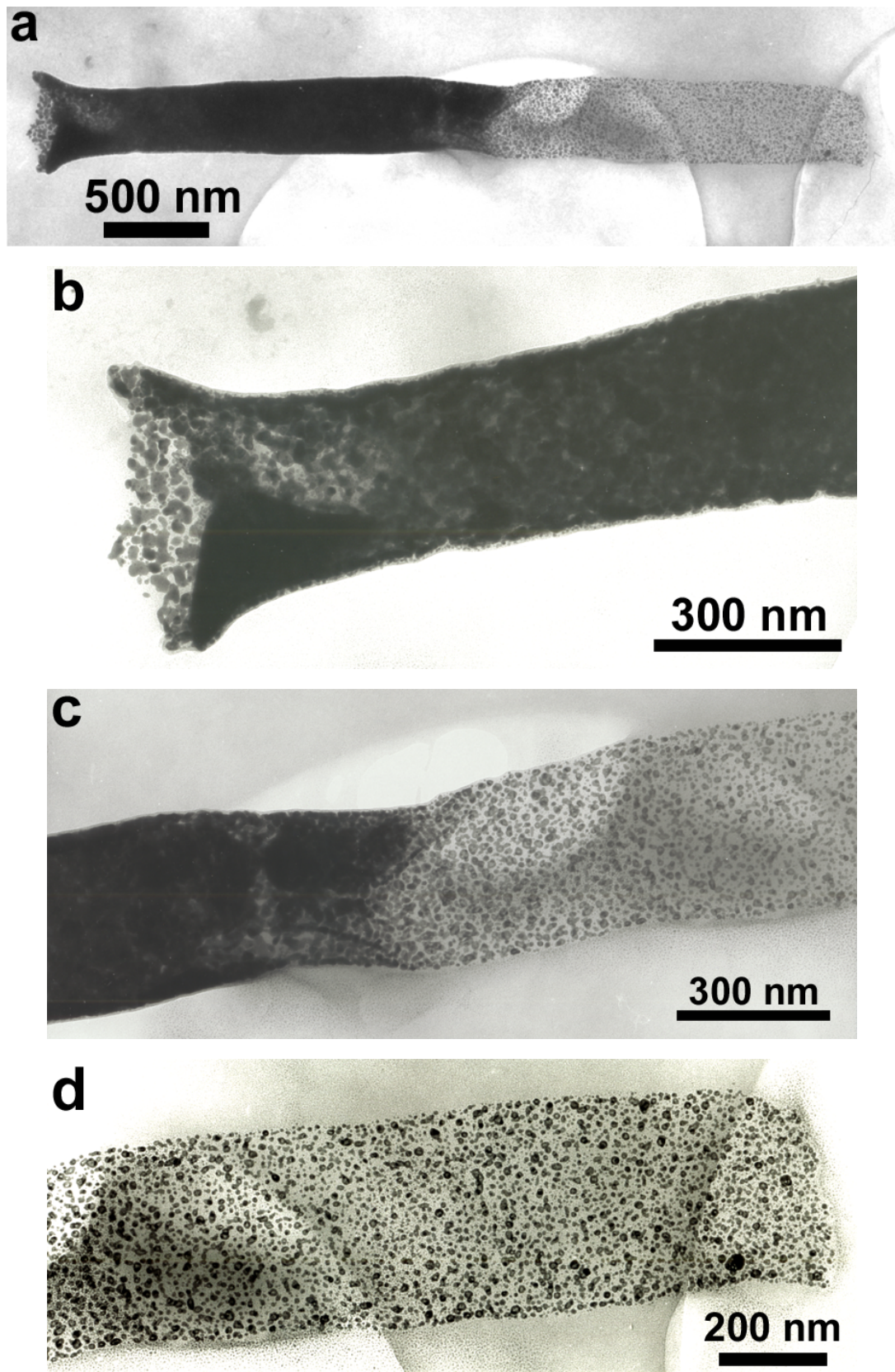


Abbildung 4.19: TEM-Aufnahmen eines Pd-Nanoröhrchens aus derselben Probe wie das in Abbildung 4.17d gezeigte. Die Porenöffnung links ist eine Replik der Öffnung der Templatpore. (a) Überblick. (b) Detailbild der Porenöffnung. (c) Detailbild des Morphologie-Übergangs. (d) Detailbild des von der Porenöffnung weiter entfernten Bereiches.

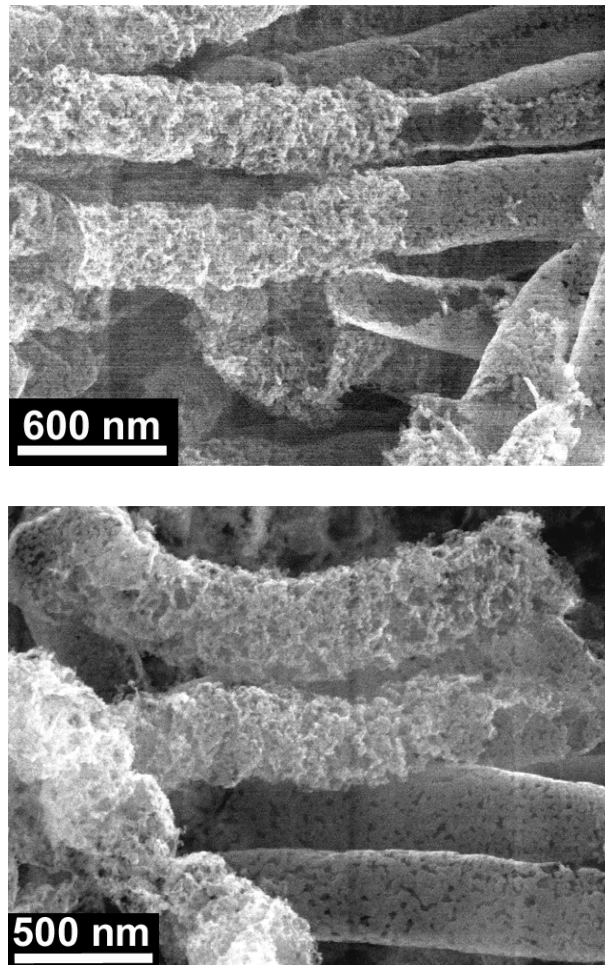


Abbildung 4.20: REM–Aufnahmen von Pd–Nanoröhrchen aus derselben Probe wie der in den Abbildungen 4.17a bis c gezeigten. Der Morphologieübergang zwischen den glatt erscheinenden und rau wirkenden Röhrchensegmenten ist deutlich ausgeprägt.

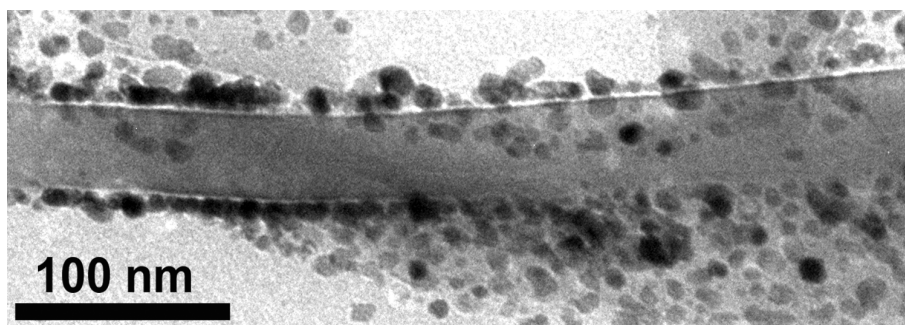


Abbildung 4.21: Ultradünnschnitt eines mit einer PDLLA/Pd(OAc)₂-Mischung im Verhältnis 1:1 als 2,4prozentiger Lösung in Chloroform benetzten Aluminiumoxidtemplates ($D_p = 400$ nm) nach fünfminütigem Tempern bei 200°C. Der graue Bereich in der Bildmitte ist die Porenwand aus Aluminiumoxid, die dunklen Partikel sind Pd–Kristallite, die hellen Bereiche oben und unten sind die Hohlräume im Poreninneren. Der abgebildete Bereich stammt aus der Nachbarschaft einer Porenöffnung.

PDLLA/Pd–Röhrchenwänden bedeckt sind, ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Probe wurde durch Benetzung mit einer PDLLA/Pd(OAc)₂–Mischung im Verhältnis 1:1 als 2,4prozentige Lösung in Chloroform und anschließendes fünfminütiges Tempern bei 200°C erhalten. Die Morphologie der Röhrchenwände ist typisch für den Bereich in unmittelbarer Nähe der Porenöffnungen. Die Pd–Partikel bilden großteils eine geschlossene Schicht, die aber keinen Kontakt zur Porenwand hat. Somit scheint tatsächlich eine die Porenwand benetzende PDLLA–Schicht zu existieren. Eine derartige lamellare Morphologie ist deshalb bemerkenswert, weil Filme aus inkompatiblen oder partiell kompatiblen Polymerblends mit Dicken, die der Wandstärke der Nanoröhrchen vergleichbar sind, eine zweidimensionale Morphologie besitzen.⁷⁹ Die koexistierenden Phasen durchdringen den Film über seine gesamte Dicke und haben beidseitig Kontakt zu den Filmoberflächen. Das sich in den Wänden der PDLLA/Pd(OAc)₂–Nanoröhrchen eine schichtartige Struktur ausbildet, dürfte durch die verglichen mit Polymerlegierungen in dieser Mischung größere Differenz der Oberflächenenergien der Komponenten zu erklären sein.

Zusammengefasst ergibt sich folgendes Bild: Bei einer Templatbenetzung mit mehrkomponentigen Lösungen kann in den Röhrchenwänden ein Reifungsgradient auftreten, der durch das Wandern einer Lösungsmittel–Verarmungszone vom Porenboden zur Porenöffnung während des Verdunstens des Lösungsmittels verursacht wird. Die Wandstrukturen entsprechen verschiedenen Reifungsstadien nach dem Einsetzen einer Phasenseparation, wobei die Reifung möglicherweise mit Benetzungsübergängen gekoppelt ist.

4.7 Konsekutive Benetzungsschritte: Kern/Schale–Morphologien

Nach der Benetzung poröser Template mit PLA/Pd(OAc)₂–Lösungen, der Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) und dem selektiven Entfernen des PLAs erhält man in den Poren der Templatstruktur Pd–Nanoröhrchen. Das Resultat ist ein Hybridsystem aus Templat und Pd, wobei Pd–Kristallite die Porenninnenwände bedecken. Da Pd als Metall eine hohe Oberflächenenergie besitzt, können weitere Benetzungsschritte mit polymerhaltigen Schmelzen oder Lösungen durchgeführt werden. Dies sollte es ermöglichen, Nanoröhrchen mit einer Kern–Schale–Morphologie herzustellen. Makroporöses Silizium ($D_p = 900$ nm, $T_p = 100$ µm) wurde zunächst mit einer sechsprozentigen Lösung aus zwei Teilen PLLA und einem Teil Pd(OAc)₂ in Dichlormethan als Lösungsmittel benetzt. Nach 20minütigem Tempern bei 150° wurde die Probe bei 300°C zur pyrolytischen Entfernung von PLLA getempert. Dann wurde bei 200°C PS–Granulat (Aldrich, $M_w = 230000$ g/mol, $M_n = 140000$ g/mol) auf der Templatoberseite aufgeschmolzen und dann 30 Minuten getempert. Nach dem selektiven Entfernen des Templates wurden Komposit–Nanoröhrchen erhalten, die aus einer Pd–Hülle und einem PS–Kern bestehen. Um das Vorhandensein einer Kern–Schale–Morphologie nachzuweisen, wurden die Präparationsbedingungen so gewählt, das die im ersten Benetzungsschritt hergestellte Pd–Hülle, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, einen Reifungsgradient aufweist. Nach dem zweiten Benetzungsschritt

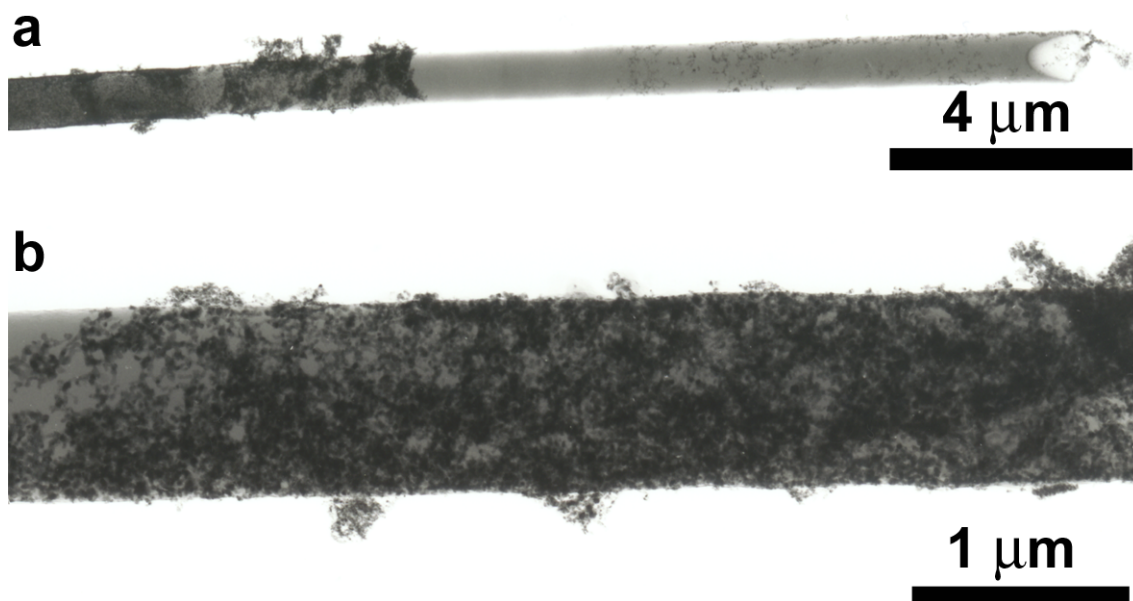


Abbildung 4.22: TEM-Bilder von Pd/PS-Kompositnanoröhrchen mit Kern-Schale-Morphologie. (a) Übersicht, (b) Detail.

und dem selektiven Entfernen des Templates ist der Teil des PS-Kerns, der sich in Nachbarschaft zur Porenöffnung befand, von einem geschlossenen Pd-Mantel umhüllt. Die von der Porenöffnung weiter entfernten Segmente liegen frei, weil die Pd-Nanokristallite dort keine stabile Hülle bilden und sich vom PS-Kern lösen. Abbildung 4.22a zeigt ein TEM-Bild eines derartigen, durch konsekutive Benetzungsschritte erhaltenen Pd/PS-Kompositröhrchens. Dank des deutlichen Absorptionskontrastes kann der dunklere, mit Pd ummantelte Bereich links gut von dem helleren, freiliegenden PS-Kern rechts unterschieden werden. Mittels Elektronenbeugung konnte nachgewiesen werden, dass die Röhrchenwand links kubisch-flächenzentriertes Palladium enthält, während der Bereich rechts keine kristalline Phase aufweist. Details der Wandstruktur sind in Abbildung 4.22b gezeigt. Dort ist das den PS-Kern umhüllende Pd-Netz und darunter die glatte PS-Schicht zu sehen.

Auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse. In Abbildung 4.23a ist ein auf einem Siliziumwafer platziertes PS/Pd-Kompositnanoröhrchen zu sehen. Links liegt der PS-Kern frei, während auf der rechten Seite die Pd-Hülle intakt ist. Der chemische Kontrast zwischen beiden Bereichen ist wie in den TEM-Bildern in Abbildung 4.22 ausgeprägt. Allerdings erscheint hier die Pd-Schale wesentlich heller als der PS-Kern. Sowohl das aus dem freiliegenden PS-Kern bestehende Röhrchensegment als auch der eine intakte Pd-Schale aufweisende Bereich wurden mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) untersucht. Beide erhaltenen EDX-Spektren zeigen einen Kohlenstoff-Peak und einen ausgeprägten, durch das Substrat verursachten Silizium-Peak. Wie Kontrollmessungen ergaben, weist dieses keine detektierbaren Verunreinigungen durch andere Elemente auf. Im dunkler erscheinenden Röhrchensegment auf der linken Seite wurde kein Pd nachgewiesen (Abbildung 4.23b). Hingegen weist das EDX-Spektrum des helleren Röhrchensegments rechts die L_{α} - und L_{β} -Peaks von Pd auf (Abbildung 4.23c).

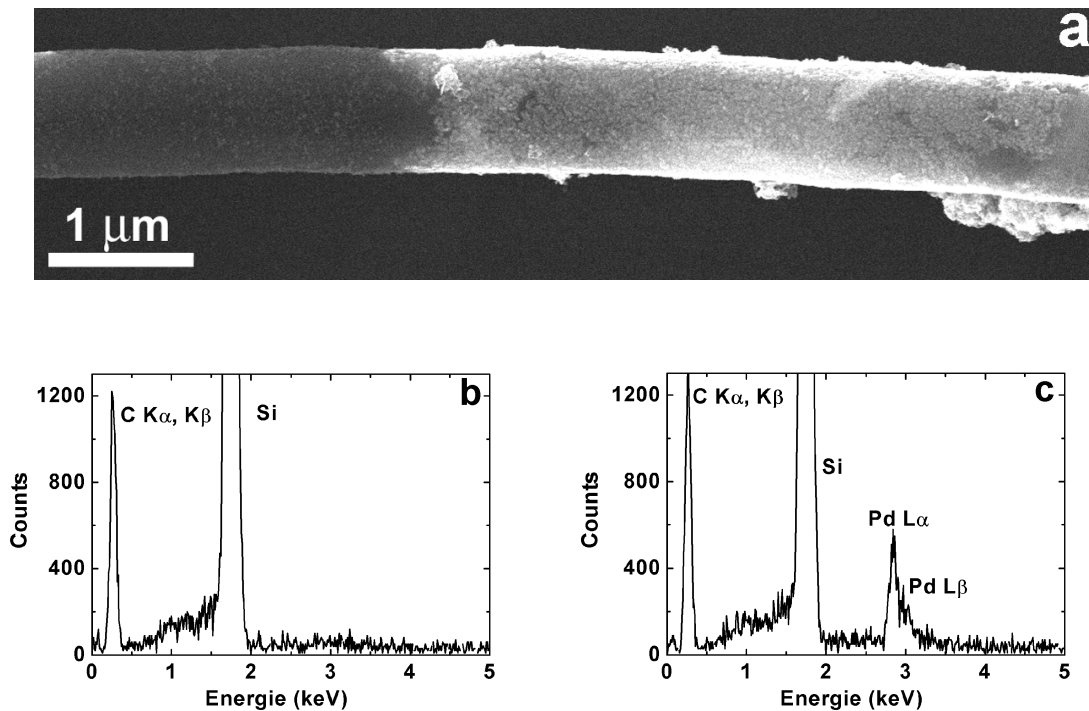


Abbildung 4.23: REM–Aufnahme eines Pd/PS–Kompositnanoröhrchens und EDX–Messungen an ausgewählten Nanoröhrchen–Segmenten. (a) REM–Bild. Der linke, dunklere Bereich ist der PS–Kern, der rechte hellere Bereich weist eine intakte Pd–Hülle auf. (b) EDX–Spektrum des Nanoröhrchen–Segmentes auf der linken Seite von (a) ohne Pd–Schale. (c) EDX–Spektrum des Nanoröhrchen–Segmentes auf der rechten Seite von (a) mit Pd–Schale. Der Silizium–Peak wird durch das Substrat verursacht.

Durch Tempern der PLA/Pd–Kompositnanoröhrchen wie in Abschnitt 4.5 beschrieben und anschließendes selektives Entfernen des PLAs können Pd–Hüllen hergestellt werden, die über die gesamte Länge der Templatporen aus zusammengesinterten Pd–Nanokristalliten bestehen und die mechanisch stabil sind. Die durch einen zweiten Benetzungsschritt erhaltenen Kompositnanoröhrchen weisen dann eine über ihre gesamte Länge intakte Pd–Hülle auf. Konsekutive Benetzungsschritte mit anschließender Umwandlung der Röhrchenwand in ein anorganisches Material mit einer hohen Oberflächenenergie sollten es weiterhin ermöglichen, jeweils neue Wandschichten aufzubringen. Damit kann die Wandstärke der Nanoröhrchen in Schritten von etwa 10 nm eingestellt werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Präparation der Nanoröhrchen

5.1.1 Experimenteller Aufbau

Eine geeignete Apparatur für die Präparation von Nanoröhrchen durch Schmelze–Benetzung sowie das Tempern benetzter Template besteht aus einem Heizblock, der folgenden Anforderungen genügen sollte:

- Die Betriebstemperatur sollte zwischen der Raumtemperatur und 400°C wählbar sein und auf mindestens 0,1 K genau eingeregelt werden können.
- Die gemessene Ist–Temperatur der Apparatur sollte möglichst nahe an der tatsächlichen Probertemperatur liegen.
- Heiz– und Kühschritte sollten mit definierten Heiz- und Kühlraten durchlaufen werden können.
- Die Notwendigkeit, die Proben schnell abzuschrecken, um Nichtgleichgewichtszustände einzufrieren, erfordert eine wirksame Gegenkühlung.
- Das Aufbringen von Polymeren in Form von Filmen, Pulvern, Granulaten oder Spänen auf die heißen, ausgeheizten Template sollte handhabbar sein.
- Die Experimente sollten sowohl im Vakuum als auch im Schutzgas–Gegenstrom durchführbar sein.
- Schließlich sollten Temperaturprogramme automatisch ablaufen können und die Temperaturprofile der einzelnen Versuche digital dokumentierbar sein.

Vor Beginn der eigentlichen Experimente stand die Entwicklung eines experimentellen Aufbaus, der diese Anforderungen erfüllte, im Mittelpunkt. Hierzu waren in der Anfangsphase Vorversuche mit den ersten fertiggestellten Komponenten erforderlich. Nach zahlreichen Modifizierungen und Verbesserungen erfolgte der Aufbau geeigneter leistungsfähiger Anlagen wie folgt: In einen zylindrischen Kupferblock mit einem Durchmesser von 6 cm und einer Höhe von 6 cm wurde eine Probenkammer mit einer Tiefe von 4 cm und einem Durchmesser von 3 cm gefräst. In den Mantel um die Probenkammer wurden sechs durchgehende vertikale Bohrungen gemacht, um die entsprechende Zahl an Heizpatronen aufzunehmen. Eine horizontale Sackbohrung direkt unterhalb des Probenraumbodens wurde derart ausgeführt, dass sich die

Messzone eines Pt 100–Temperaturfühlers innerhalb der Bohrung nur 1 mm unterhalb der Probe befindet. 5 mm unterhalb der Öffnung des Probenraumes wurde in den Zylindermantel eine kreisförmige Nut gefräst, die mit einer Lochblende abgedeckt ist. Die Nut ist über eine Bohrung mit einer Zuleitung für Schutzgas beziehungsweise einer Vakuumpumpe verbunden. Über einen Dreiwegehahn außerhalb des Heizblocks kann zwischen Schutzgas und Vakuum umgeschaltet werden. Der mit Schutzgas beschickbare Teil des Systems ist mit einem Überdruckventil nach Stutz verbunden. An der Probenraumöffnung weist der Zylindermantel eine Aussparung auf, die zur Fixierung eines Dichtungsringes dient. Zum Verschließen des Probenraumes dient ein Edelmetalldeckel, der so ausgeführt ist, dass er möglichst wenig Masse hat. Er kann mit einer Klammer gegen den Heizblock gepresst werden, um auch trotz des leichten Überdrucks, der beim Beschicken des Probenraumes mit Schutzgas entsteht, dicht zu schließen. Die Genkühlung wurde wie folgt ausgeführt: Etwa 5 mm unterhalb der Oberkante des Zylinders befindet sich der Kühlmittelzulauf, der mit dem auf der gegenüberliegenden Seite befindlichen Kühlmittelablauf durch zwei Kühlschlangen verbunden ist, die als Nut außen in den Heizblock gefräst wurden und von einem Zylindermantel abgedeckt sind. Für alle Zuleitungen zum Heizblock wurden 10 cm lange Edelmetallrohre verwendet, deren dem Heizblock abgewandte Enden auch bei einer Prozesstemperatur von 400°C noch mit gebräuchlichen Vakuum- und Gewebeschläuchen bestückbar sind. Als Kühlmittel wurde Wasser vor flüssigem Stickstoff der Vorzug gegeben, da Wasser im relevanten Temperaturbereich von 50°C bis 400°C eine erheblich größere Wärmemenge abtransportieren kann. Der Pt 100–Messfühler für die Messung der Ist–Temperatur ist mit einem Temperaturregler Eurotherm V2604 verbunden, der sowohl das Magnetventil am Kühlmittelzulauf wie auch die an die Heizpatronen abgegebene Ausgangsleistung steuert. Dieser Aufbau gewährleistet eine präzise Kontrolle der Temperatur im Probenraum sowie die Durchführbarkeit von Temperaturprogrammen mit Rampen und Haltezeiten. Der Regler ist mit einem Steuerrechner verbunden. Über diesen kann er programmiert und konfiguriert werden. Temperaturprofile mit Ist–Wert, Soll–Wert und weiteren wählbaren Parametern können aufgezeichnet und in gebräuchlichen Dateiformaten exportiert werden. Letzteres ermöglicht eine genaue Dokumentation der Probenpräparation. Ein Schemabild eines Ofens ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

5.1.2 Reinigung der Template

Die Reinigung der porösen Aluminiumoxidstrukturen erfolgte durch etwa fünfminütige Behandlung mit Ultraschall in Lösungsmitteln verschiedener Polarität: deionisiertes Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Cyclohexan. Makroporöses Silizium wurde durch Lagerung in rauchender Salpetersäure gereinigt. Vor der Benetzung mit polymerhaltigen Flüssigkeiten wurden die Strukturen mehrmals mit deionisiertem Wasser und Aceton gewaschen. Die Benetzung mit polymerhaltigen Lösungen erfolgte nach dem Trocknen der Template unter Umgebungsbedingungen. Im Falle der Benetzung mit Schmelzen wurden die Template im Heizblock vor dem Aufbringen der Schmelze bei der betreffenden Temperatur mindestens eine halbe Stunde im Vakuum ausgeheizt. Allerdings scheint die Reinigung der Template kein kritischer Bestand-

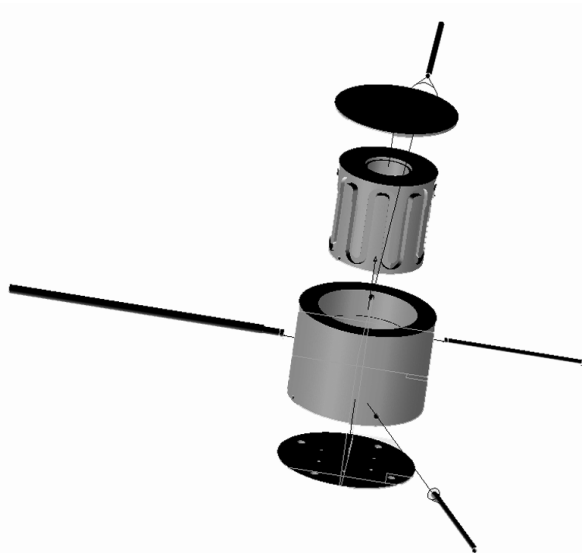


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Heizblocks. Schemabild von Andreas Herbst.

teil der Nanoröhrchen-Präparation zu sein. Auch die Benetzung von Templat, die keinerlei Reinigung unterzogen wurden, verlief erfolgreich. Offensichtlich sind die Templatstrukturen bereits aufgrund der Bedingungen bei ihrer Herstellung frei von störenden Verunreinigungen.

5.1.3 Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen

Die Template wurden zunächst in den Heizblock gelegt und bei der Temperatur, bei der das Polymer aufgebracht werden sollte, im Vakuum mindestens eine halbe Stunde ausgeheizt. Nach dem Beschicken des Probenraumes mit dem Schutzgas Argon wurde der Heizblock geöffnet und im Argon-Gegenstrom das Polymer in Form von Spänen, Pulvern, Pellets oder Filmen mit einer Pinzette auf dem Templat platziert. Nach dem Aufschmelzen wurde es mit einem Spatel auf dem Templat glatt gestrichen, der Heizblock verschlossen, Vakuum angelegt und das Temperaturprogramm zum Tempern der Probe gestartet. Die Entnahme der Probe nach dem Abkühlen der Apparatur auf Raumtemperatur erfolgte durch Beschicken der Probenkammer mit Raumluft. Nach der Entnahme der Proben aus dem Heizblock waren diese mit einer Schicht aus aufgeschmolzenem Polymer bedeckt.

Zur Herstellung von Nanoröhrchen aus PTFE mit ultrahohem Molekulargewicht diente eine modifizierte Prozedur: Auf das im Heizblock befindliche Templat wurde eine Schicht pulverförmiges PTFE aufgebracht. Da PTFE aufgrund seiner sehr hohen Schmelze-Viskosität nicht aufschmilzt, musste es mechanisch an das Templat angepresst werden. Dies erfolgte durch Platzierung einer Metallplatte, die genau in die Öffnung des Heizblockes passte, auf dem mit PTFE beschichteten Templat. Mittels eines an einem Stativ befestigten Edelmetallrohres wurde die Metallplatte so belastet, dass das PTFE mit einem Druck von etwa 200 g/cm^2 an das Templat gepresst wurde. Da der Heizblock während des gesamten Prozesses offen blieb, erfolgte die Präparation der PTFE-Nanoröhrchen unter Umgebungsbedingungen. Dennoch konnte

an dem verwendeten PTFE keinerlei auf Zersetzung hindeutende Veränderung wie etwa eine Verfärbung festgestellt werden. Zudem war das die Poren benetzende Material wahrscheinlich gut gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit abgeschirmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur befand sich auf der Templatoberfläche eine zusammengesinterte PTFE-Schicht, die mit dem Templat sehr fest verbunden war.

5.1.4 Benetzung poröser Template mit Lösungen

Zur Herstellung von Nanoröhrchen mit polymerhaltigen Lösungen wurden diese mit einer Spritze aufgezogen und unter Umgebungsbedingungen auf das Templat getropft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür Lösungen verwendet, die ein bis zehn Massenprozent Polymer enthielten. Offensichtlich ist die Methode sehr tolerant hinsichtlich der Viskositäten und Zusammensetzungen der eingesetzten Lösungen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels befand sich auf der Templatoberfläche eine Schicht aus den nichtflüchtigen Komponenten. Diese konnte in der Regel mit einem scharfen Skalpell entfernt und die Porenöffnungen dadurch freigelegt werden. Einige Proben wie beispielsweise Probe 311 wurden nach der Benetzungsprozedur getempert und kontrolliert abgekühlt. Um die Charakteristik der durch Lösungs-Benetzung hergestellten Proben zu erhalten und um zu verhindern, dass während des Temperns nachträglich Schmelze-Benetzung stattfindet, wurde die überschüssige Schicht des benetzenden Materials auf der Templatoberseite mit besonderer Sorgfalt entfernt. Dann wurden die Proben im Argon-Gegenstrom in den Heizblock gelegt und nach dessen Verschließen im Vakuum getempert.

5.1.5 Aufarbeitung der Nanoröhrchen

Selektives Entfernen des Aluminiumsubstrates unter Erhalt der porösen Membran aus Aluminiumoxid

Die porösen Al_2O_3 -Membranen sind mit Aluminiumsubstraten verbunden. Um das Aluminiumsubstrat selektiv unter Erhalt der Porenwände aus Al_2O_3 zu entfernen, wurden die benetzten Template mit einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen deionisiertem Wasser und rauchender Salzsäure, in der 1,7 Massenprozent $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gelöst waren, bei Raumtemperatur behandelt. Während Aluminium in Lösung ging, fiel Kupfer aus. Wenn nach Augenschein das Aluminium vollständig verschwunden war, wurde die Probe entnommen und gründlich mit deionisiertem Wasser gewaschen.

Selektives Entfernen der Template

Um das Templatmaterial selektiv zu entfernen und die Nanoröhrchen freizulegen, wurden die benetzten Template mit 40prozentiger wässriger Kalilauge ($\text{KOH}_{(aq)}$) behandelt. Im Falle von Al_2O_3 -Strukturen geschah dies bei Raumtemperatur, im Falle von makroporösem Silizium bei

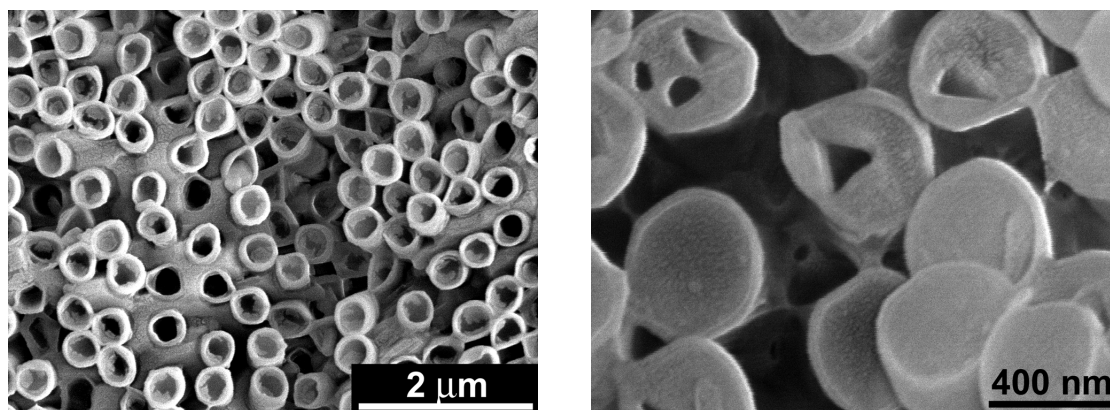


Abbildung 5.2: Öffnungen parallel angeordneter PMMA–Nanoröhrchen mit KOH–Einlagerungen.

50°C. Um die Menge an Lauge zu minimieren, wurden als Gefäße Polypropylenküvetten mit einem Fassungsvermögen von etwa 1,5 mL verwendet. Das Erwärmen erfolgte im Wasserbad, wobei die Küvetten mit einem Stativ befestigt waren. Das Auflösen des Templatmaterials erfolgte bei beiden Materialsystemen unter Gasentwicklung. Die Ätzdauer war bei den einzelnen Proben unterschiedlich, wobei der Fortschritt des Ätzprozesses nach Augenmaß abgeschätzt wurde.

Präparation als Array

Um die Nanoröhrchen in Form eines Arrays präparieren zu können, müssen sie durch ein Substrat miteinander verbunden sein. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Proben erfolgte die Herstellung der Nanoröhrchen ausschließlich unter Verwendung von Templatstrukturen mit Sackporen. Entweder diente die Schicht überschüssigen Materials, das nach dem Benetzungsvorgang auf der Oberseite des Templates zurückbleibt, als Substrat, oder auf die Templatoberseite wurde ein leitfähiger Klebstoff aufgebracht, der nach dem Trocknen mit den Nanoröhrchen verbunden war. Anschließend wurde das Templat durch Behandlung mit 40prozentiger $\text{KOH}_{(aq)}$ selektiv aufgelöst. Meistens lösten sich die Nanoröhrchenarrays von den Silizium- bzw. Aluminiumsubstraten, auf denen sich die porösen Membranen befunden hatten, ab und konnten mit einer Pinzette entnommen werden. Die Dauer des Ätzens betrug typischerweise mehrere Stunden. In das Innere der Nanoröhrchen lagerte sich dabei häufig Kaliumhydroxid ein. Eine anschließende sorgfältige Reinigung mit deionisiertem Wasser und Ethanol mittels mehrstündigen Lagerns der Proben in diesen Waschflüssigkeiten war nicht hinreichend, um das KOH zu entfernen. Abbildung 5.2 zeigt ein Beispiel. Hierbei handelt es sich um parallel angeordnete PMMA–Nanoröhrchen, die durch Schmelze–Benetzung von makroporösem Silizium hergestellt wurden. Sowohl in den Röhrchenöffnungen als auch zwischen den Nanoröhrchen sind KOH–Einlagerungen erkennbar. Die Anwesenheit von Kalium wurde mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse bewiesen. Ein zusätzlicher Reinigungsschritt mit verdünnter Salzsäure scheint geeignet sein, dieses Problem zu lösen. Auch alternative Ätzmethoden, etwa in saurem Milieu, könnten Abhilfe schaffen.

Präparation als Pulver

Um die Nanoröhrchen in Pulverform zu präparieren, wurde nach der Entnahme der benetzten Proben aus dem Heizblock beziehungsweise bei nicht getemperten, mit Lösungen benetzten Proben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die auf der Templatoberfläche befindliche Materialschicht sorgfältig mit einem Skalpell entfernt. Anschließend wurden die Proben in Polypropylen-Küvetten mit einem Fassungsvermögen von ca. 1,5 mL platziert und mit 40prozentiger $\text{KOH}_{(aq)}$ überschichtet. Nach der Auflösung der eigentlichen Porenarrays wurden die blanken Al- bzw. Si-Substrate mit einer Pinzette entnommen. Der nächste Arbeitsschritt bestand in der Abtrennung der Lauge von den Röhrchen. Dies erfolgte je nach Probe mit Hilfe verschiedener Techniken: Wenn die aggregierten Nanoröhrchen in Form von Flocken auf der Lauge schwammen oder an der Küvettenwand hafteten, konnte die Lauge vorsichtig mit einer Spritze abgezogen werden. Auch wenn die Nanoröhrchen eine geringere Dichte als die Lauge besaßen, unterstützte eine Zentrifugation eine Aggregation oder einen Niederschlag an der Küvettenwand. Danach wurden die Nanoröhrchen mehrmals, in der Regel mindestens fünfmal, mit Wasser und Ethanol gewaschen. Dazu wurden sie mit der Waschflüssigkeit überschichtet. Dann wurde zentrifugiert und die Waschflüssigkeit mit einer Spritze abgezogen. In Fällen, wo insbesondere die Abtrennung der Lauge von den Nanoröhrchen mittels dieser Methode nicht möglich war, wurde über poröse Polycarbonatmembranen mit einem Porendurchmesser von 100 nm filtriert. Dies erfolgte durch Platzieren der Membran in einem Büchnertrichter, der sich auf einer Saugflasche befand. Bei in der Saugflasche angelegtem Vakuum wurde die Suspension aus Lauge und Nanoröhrchen über die Polycarbonatmembran filtriert. Wenn, was häufig der Fall war, die Membran verstopfte, musste diese gegen eine neue ausgetauscht werden. Die Membranen, auf denen sich die Nanoröhrchen abgesetzt hatten, wurden mit einer Pinzette in Polypropylen-Küvetten überführt und mit deionisiertem Wasser überschichtet. Die Nanoröhrchen wurden dabei von den Membranen abgespült und mittels Überschichten mit Waschflüssigkeiten, Zentrifugieren und Abpipettieren der Waschflüssigkeiten weiter aufgereinigt. Schließlich wurden die Nanoröhrchen als Suspension in Ethanol aufbewahrt. Um die zu Flocken aggregierten Nanoröhrchen zu redispergieren, erfolgte eine etwa zehnminütige Behandlung mit Ultraschall.

5.2 Charakterisierung der Nanoröhrchen

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Alle rasterelektronenmikroskopischen Bilder wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM 6300F angefertigt. Als einzige Ausnahme hiervon erfolgte die Aufnahme der in Abbildung 2.14 gezeigten Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop Hitachi S-4100. Nanoröhrchen-Arrays wurden mit ihren Unterseiten mit einem leitfähigen Klebstoff (Leit-C nach Dr. Göcke) auf die REM-Probenhalter geklebt und mit Gold beschichtet. Trotzdem erwies sich

das Anfertigen der Bilder im Falle der Polymer–Nanoröhrchen aufgrund von Aufladungsartefakten als schwierig. Die als Suspensionen in Ethanol vorliegenden, als Pulver präparierten Nanoröhrchen wurden mit einer Spritze auf hochleitfähige Silizium–Wafer getropft. Aufgrund der guten Kontaktierung mit dem leitfähigen Substrat war eine Untersuchung von Polymer–Nanoröhrchen sogar ohne Gold–Beschichtung möglich. Es wurde mit Beschleunigungsspannungen von maximal 5 kV gearbeitet. Im Falle der Palladium–Nanoröhrchen wurden Beschleunigungsspannungen von 20 kV bis 25 kV angewendet, bei denen auch Röntgenmikroanalysen durchgeführt werden können.

5.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie an pulverförmigen Proben

Die als ethanolische Suspensionen vorliegenden Proben wurden auf TEM–Netze getropft, die eine Maschenweite von 300 Maschen pro Inch hatten und mit einem porösen Kohlenstoff–Film bedeckt waren. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit einem Hochauflösungs–Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 3010 mit LaB_6 –Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV sowie mit einem Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 1010 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV.

Präparation von Ultradünnschnitten

Alle Ultradünnschnitte wurden mit einem Hochauflösungs–Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 3010 mit LaB_6 –Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV untersucht. Einzige Ausnahme ist die in Abbildung 2.8 gezeigte Aufnahme. Deren Anfertigung erfolgte mit einem Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 1010 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Ultradünnschnitte wurden ausschließlich aus benetzten Aluminiumoxid–Templaten hergestellt. Im Falle der in Abbildung 2.8 gezeigten Probe wurde das mit PS benetzte Templat in die eine Ausbuchtung einer Schliffkappe gelegt und in die andere eine zweiprozentige wässrige OsO_4 –Lösung getropft. In der mit einem Schliffstopfen verschlossenen Schliffkappe wirkte das OsO_4 3 h 45 min auf die Probe ein. Anschließend wurde das Aluminiumsubstrat unter Erhalt der benetzten porösen Al_2O_3 –Membran entfernt. Im Falle der PLA/Pd–Kompositnanoröhrchen enthaltenden Proben wurde aufgrund der Anwesenheit von Pd auf Anfärben und aufgrund der Empfindlichkeit des PLA auf das Entfernen von Aluminium verzichtet. Die Proben wurden in Durcupan ACM Dreikomponentenharz eingebettet. Dieser härtete durch siebentägiges Tempern bei 50°C aus. Dann erfolgte die Anfertigung der Ultradünnschnitte mit einem Ultramikrotom Leica Ultracut UCT unter Verwendung eines Diamantmessers. Die in der mit Wasser gefüllten Wanne hinter dem Diamantmesser aufschwimmenden Schnitte wurden mit TEM–Netzen aufgefischt.

5.2.3 Optische und Polarisationsmikroskopie

Die mittels optischer Mikroskopie charakterisierten Nanoröhrchen wurden mit einem Ölimmersionsmikroskop Leica DMR im Durchlichtmodus untersucht. Eine die Nanoröhrchen enthaltende Suspension wurde auf ein Deckgläschen getropft, die Probe nach dem Eintrocknen mit einem weiteren Deckgläschen abgedeckt und hierauf ein Tropfen des Immersionsöles getropft. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit Hilfe einer CCD-Kamera.

5.2.4 Röntgenbeugung

Alle Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Philips X'pert MRD-Diffraktometer mit einem *cradle and secondary*-Monochromator für Cu K_{α} -Strahlung durchgeführt. Die $\theta/2\theta$ -Scans wurden mit einer Schrittweite von $0,05^{\circ}$ und einer Integrationszeit von 20 s oder 10 s durchgeführt. Die ψ -Scans wurden mit einer Schrittweite von einem Grad und einer Integrationszeit von 10 s gemessen. Die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente ist in Abschnitt 3 näher beschrieben.

5.3 Präparation der PDLLA/Pd-Kompositfilme und statistische Auswertung der Film-Morphologien

Die in Abbildung 4.4 gezeigten PDLLA/Pd-Kompositfilme wurden durch Aufschleudern der betreffenden $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PDLLA}$ -Lösungen auf die glatten Seiten von etwa einen Quadratzentimeter großen Bruchstücken hochleitfähiger Siliziumwafer hergestellt. Dies erfolgte durch Auftropfen auf die mit 3000 Umdrehungen pro Minute rotierenden Bruchstücke. Zur Bestimmung der Filmdicken wurden die $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PDLLA}$ -Filme mit einem Spatel angeritzt. Die Messung der Höhenprofile der Ritze erfolgte durch einen Linienscan mit einem Oberflächenprofilometer Dektak 3 Surface Profiler des Herstellers Sloan Technologies. Aus REM-Bildern der nach dem Tempern und der Pyrolyse von PDLLA erhaltenen strukturierten Pd-Filme wurden rechteckige Ausschnitte kopiert und deren Größe auf 1024 mal 1024 Pixel skaliert. Die statistische Auswertung dieser Bildausschnitte erfolgte mit dem Programm Scion Image 4.0.2. Zunächst wurden Fourier-Transformierte berechnet (Einfügungen in Abbildung 4.4), dann von diesen durch Linienscans die radialen Intensitätsverteilungen ermittelt und diese als Ascii-Dateien exportiert (Abbildung 4.5). Anschließend wurden die radialen Intensitätsverteilungen mit dem Programm Scion Image 4.0.2 in den Realraum zurückskaliert und so die Korrelationslängenverteilungen der Filmstrukturen erhalten (Abbildung 4.6).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Nanoröhrchen besitzen ein herausragendes Potential als Bauelemente für miniaturisierte Geräte und sind zugleich von größtem Interesse für die Grundlagenforschung. Es ist von entscheidender Bedeutung, ihre Eigenschaften in kontrollierter Weise einstellen zu können. Bekannte Präparationsmethoden für Nanoröhrchen unterliegen zwei Einschränkungen: Erstens konnten bestimmte Materialsysteme, insbesondere Hochleistungspolymere und Mischungen definierter Zusammensetzung, nicht zu Nanoröhrchen verarbeitet werden. Zweitens waren die Möglichkeiten, eine spezifische Feinstruktur in den Röhrchenwänden zu erzeugen, sehr begrenzt. Dies wäre aber eine elegante Form der Funktionalisierung. Für Anwendungen in der Nanoelektronik und Nanophotonik, etwa für Leuchtdioden oder Solarzellen, kann es vorteilhaft sein, die Wandmorphologie den systemspezifischen Diffusionslängen von Exzitonen oder induzierten Ladungen anzupassen. Nanoporöse Röhrchenwände mit einer besonders großen spezifischen Oberfläche eignen sich besonders für Anwendungen im Bereich der Katalyse, Speicherung oder Separation. Es war das Ziel dieser Arbeit, eine möglichst universelle Präparationsmethode für Nanoröhrchen zu entwickeln, die das Spektrum verarbeitbarer Materialsysteme erweitert und die eine kontrollierte Erzeugung von spezifischen Wandmorphologien erlaubt.

Um diesen hohen Anforderungen zu genügen, musste das Verfahren auf einem universellen physikalischen Phänomen basieren: Benetzung. Flüssigkeiten mit niedrigen Oberflächenenergien spreiten auf ebenen Substraten mit hohen Oberflächenenergien, wobei sich sogenannte *precursor*-Filme mit mesoskopischen Dicken bilden können. Es gelang, durch Ausnutzung ähnlicher Benetzungsprozesse eine Methode zu entwickeln, mit deren Hilfe praktisch alle polymerhaltigen Flüssigkeiten, Lösungen, Schmelzen und Legierungen zu Nanoröhrchen geformt werden können. Dies schließt Hochleistungspolymere, die bis dato nicht kontrolliert nanostrukturiert werden konnten, ebenso mit ein wie Kompositsysteme, die neben einem als Benetzungsträger fungierenden Polymer große Anteile anorganischer Verbindungen wie Metalle, Metalloxide, Halbleiter oder entsprechende Vorläuferverbindungen enthalten. Exemplarisch wurde dies anhand der Herstellung von Nanoröhrchen aus PTFE, PEEK und Palladium demonstriert. Die Methode basiert auf der Spreitung polymerhaltiger Flüssigkeiten auf den Porenwänden poröser Template mit hoher Oberflächenenergie. Dabei bildet sich ein die Porenwände benetzender mesoskopischer Film aus. Als Triebkraft hierfür sind lang- und kurzreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen ausreichend. Wird der mesoskopische Film durch Verglasung oder Kristallisation fest, bleiben Nanoröhrchen erhalten.

Die hohe Schmelze-Viskosität von hochmolekularem PTFE erlaubte einen qualitativen Einblick in den zugrundeliegenden Mechanismus: Während die meisten Polymere aufschmelzen,

kann PTFE auch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes nicht viskos fließen. Wird PTFE mechanisch an das Templat gepresst, spreitet es dennoch, und es resultieren PTFE–Nanoröhrchen. Somit breitet sich das spreitende Material nicht durch viskoses Fließen aus, sondern wahrscheinlich mittels Diffusion. Durch viskoses Fließen oder Anpressen muss es so nahe an das Templat gebracht werden, dass die für das Spreiten verantwortlichen Kräfte wirken können. Ist die gesamte Porenoberfläche benetzt, sind die starken adhäsiven Kräfte zwischen dieser und der Flüssigkeit neutralisiert. Dieser Zustand ist wahrscheinlich kinetisch stabil, aber thermodynamisch instabil. Die kohäsiven Kräfte, die auf eine vollständige Füllung des Poreninnenraumes hinwirken, sind so schwach, dass die Nanoröhrchen durch Einfrieren des benetzten Zustandes problemlos erhalten werden können. Möglicherweise ist — insbesondere im Falle von Polymeren mit hohem Molekulargewicht — der Ordnungsgrad der an der Porenwand adsorbierten Schicht so hoch, dass sich zum aus statistischen Knäueln bestehenden Volumen eine Phasengrenze ausbilden würde. Eine genauere Untersuchung dieser Fragen erfordert theoretische Simulationen, die insbesondere den Einfluss der Wandkrümmung berücksichtigen.

Die Erzeugung einer Feinstruktur in den Wänden der Nanoröhrchen erfolgte durch Herbeiführung von Phasenübergängen. Diese werden durch die beschränkende Geometrie der Röhrchenwände und vor allem durch die Wandkrümmung in hohem Maße beeinflusst. Um erstens Informationen über den Benetzungsprozess als solchen zu gewinnen, zweitens die Strukturbildung in den Röhrchenwänden zu untersuchen und drittens zu zeigen, wie diese zu einer gezielten Funktionalisierung eingesetzt werden kann, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Modellsysteme betrachtet: PVDF als teilkristallines Modellpolymer sowie Polylactid/Palladium als Modell-Kompositsystem.

Eine aussagekräftige Charakterisierung der Nanoröhrchen erschien schwierig, da deren Morphologie in der Regel Nichtgleichgewichtszuständen entspricht. Die vielversprechendste Strategie zur Lösung dieses Dilemmas war die Untersuchung von Nanoröhrchen aus teilkristallinen Polymeren, da deren thermische Vorgeschichte durch Anwendung entsprechender Temperprogramme kontrollierbar ist und mit Röntgenbeugung an in den Templaten befindlichen und somit orientierten Nanoröhrchen eine leistungsfähige Untersuchungsmethode zur Verfügung steht. Röntgenbeugungsexperimente an orientierten PVDF–Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 400 nm ergaben, dass aus Lösungsbenetzung weitgehend amorphe und aus Schmelze–Benetzung ausgeprägt kristalline Röhrchenwände resultieren. Letztere bestehen aus α –PVDF. Die Kristallite sind so orientiert, dass ihre Hauptwachstumsrichtung parallel zur Längsachse der Nanoröhrchen ausgerichtet ist, also in die einzige Richtung ohne Krümmung. Eine Reduzierung des Porendurchmessers auf 55 nm führte zu einem Morphologie–Übergang. Die Orientierung der PVDF–Ketten in den Kristalliten war verglichen mit derjenigen in den 400 nm–Röhrchen um 45° verkippt. Somit hängt die Struktur der Röhrchenwand nicht nur vom eingesetzten Material, sondern in hohem Maße von den Herstellungsparametern und der Stärke der Wandkrümmung ab. Die ausgeprägte Textur in den Röhrchenwänden ist eine sehr interessante Struktureigenschaft, die auf einem Phänomen beruht, das als krümmungsdirigierte Kristallisation bezeichnet werden kann. Diese Ergebnisse sind für viele Anwendungen von großer Bedeu-

tung, da zahlreiche Materialeigenschaften bei teilkristallinen Polymeren von der Beschaffenheit der kristallinen Domänen abhängen.

Das zweite ausführlich charakterisierte System waren Polylactid/Palladium-Kompositnanoröhrchen. Einerseits konnte deren Morphologie aufgrund der Stabilität und der Kontrasteigenschaften von Palladium elektronenmikroskopisch hervorragend untersucht werden, andererseits sind so für Anwendungen im Bereich Katalyse und Wasserstoffspeicherung hochinteressante Pd-Nanoröhrchen mit spezifischen Oberflächenmorphologien zugänglich. Durch Entmischung in Pd-haltige sowie aus Polylactid bestehende Domänen und kontrollierte Reifung der generierten Phasenmorphologie gelang es, die Feinstruktur der Röhrchenwände gezielt einzustellen. Durch selektives Entfernen von Polylactid und dem Templat wurden Nanoröhrchen aus zusammengesinterten Pd-Nanopartikeln mit einer spezifischen Nanoporosität hergestellt. Der Vergleich von Nanoröhrchen mit 55 nm und 400 nm Durchmesser ergab, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Pd-Kristallite mit abnehmender Wandkrümmung zunimmt. Im Falle der 400 nm-Nanoröhrchen konnte die Ausbildung einer die Porenwände benetzenden Polylactidschicht nachgewiesen werden. In Kompositnanoröhrchen kann in Abhängigkeit von der Wandkrümmung, aber auch von den Grenzflächenenergien der koexistierenden Phasen, eine große Zahl von Morphologien auftreten. Mit Polymeren als Benetzungsträgern können zahlreiche anorganische oder organische Stoffe in die Röhrchenwände eingeführt werden. Die Herbeiführung einer Phasenseparation kombiniert mit kontrollierter Reifung ist experimentell problemlos durchführbar. Daher stellt diese Erweiterung der Benetzungs-Methode einen universellen Zugang zu Nanoröhrchen aus nichtpolymeren Materialien dar, der die Einstellung spezifischer Wandmorphologien erlaubt.

Die Herstellung von Nanoröhrchen durch Benetzung poröser Template ist eine äußerst vielseitige und leicht zu modifizierende Strategie. Dies konnte zwischenzeitlich durch die erfolgreiche Anwendung weiterer Durchführungsvarianten demonstriert werden. Beispielsweise dienen organometallische Polymere als Vorläuferverbindungen für piezoelektrische Metalloxide. Mit ihnen wurden poröse Template benetzt. Anschließend konnten durch Pyrolyse Nanoröhrchen aus Bleizirkonatititanat (PZT, $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$) und Bariumtitanat (BaTiO_3) hergestellt und von diesen eine piezoelektrische Hysteresekurve gemessen werden.⁸⁹ Weiterhin gelang es, Polymer-Nanoröhrchen mit in den Wänden eingebetteten Quecksilbertellurid-Quantenpunkten herzustellen. Hierzu wurde eine kolloidale Suspension der Quantenpunkte in Toluol mit einer Lösung eines Polymers in demselben Lösungsmittel vereinigt. Mit dieser Mischung erfolgte die Benetzung der Template. Nach deren selektivem Entfernen konnte gezeigt werden, dass die Nanoröhrchen eine für Quecksilbertellurid-Quantenpunkte charakteristische Photolumineszenz aufweisen.⁹⁰

Templat-Benetzung besitzt ein herausragendes Potential bezüglich der Herstellung funktionalisierter Nanoröhrchen sowohl für nanotechnologische Anwendungen als auch für die Grundlagenforschung. Insbesondere der Einfluss der Wandkrümmung auf die Strukturbildungsprozesse in den Röhrchenwänden und die Eigenschaften der Nanoröhrchen dürfte sich zu einem faszinierenden Gegenstand zukünftiger Forschung entwickeln.

Literatur

1. Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
2. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, 358, 220.
3. Amelinckx, S.; Zhang, X. B.; Bernaerts, D.; Zhang, X. F.; Ivanov, V.; Nagy, J. B. *Science* **1994**, 265, 635.
4. Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605.
5. Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chappelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. *Nature* **1997**, 388, 756.
6. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science* **1996**, 273, 483.
7. Terrones, M.; Grobert, N.; Olivares, J.; Zhang, J. P.; Terrones, H.; Kordatos, K.; Hsu, H. K.; Hare, J. P.; Townsend, P. D.; Prassides, K.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature* **1997**, 388, 52.
8. Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. *Science* **1998**, 282, 1105.
9. Edelmann, F. T. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1473.
10. Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1381.
11. Ajayan, P. M. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787.
12. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. M. *Rep. Prog. Phys.* **1997**, 60, 1025.
13. Ebbesen, T. W. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 558.
14. Rao, C. N. R.; Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Nath, M. *ChemPhysChem* **2001**, 2, 78.
15. Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, 254, 1312.
16. Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 988.
17. Ghadiri, M.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N. *Nature* **1993**, 366, 324.
18. Schnur, J. M. *Science* **1993**, 262, 1669.
19. Evans, E.; Brownman, H.; Leung, A.; Needham, D.; Tirell, D. *Science* **1996**, 273, 933.
20. Isaacs, L.; Chin, D. N.; Bowden, N.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Perspect. Supramol. Chem.* **1999**, 4, 1.

21. Steward, S.; Liu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 340.
22. Steward, S.; Liu, G. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 348.
23. Schmidt, O. G.; Eberl, K. *Nature* **2001**, 410, 168.
24. Martin, C. R. *Adv. Mater* **1991**, 3, 457.
25. Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961.
26. Parthasarathy, R.; Martin, C. R. *Nature* **1994**, 369, 298.
27. Brumlik, C. J.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3174.
28. Menon, V. P.; Martin, C. R. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1920.
29. Lakshmi, B. B.; Dorhout, P. K.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 857.
30. Bognitzki, M.; Hou, H.; Ishaque, M.; Frese, T.; Hellwig, M.; Schwarte, C.; Schaper, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 637.
31. Yang, P.; Kim, F. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 503.
32. Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmussen, J.; Andersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerström, O. *Nature* **1994**, 372, 444.
33. Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, 376, 498.
34. de Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.
35. Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; Marcel Dekker: New York, 1982, Kapitel 6.
36. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002, 6. Auflage, Electronic Release.
37. Joanny, F. Thesis, Université Paris 6, 1985.
38. Daillant, J.; Benattar, J. J.; Bosio, L.; Léger, L. *Europhys. Lett.* **1988**, 6, 431.
39. Heslot, F.; Cazabat, A. M.; Levinson, P. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 1286.
40. Wettability. In *Surfactant Science Series*, Vol. 49; Kistler, S. F., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1993.
41. Léger, L.; Joanny, J. F. *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55, 431.
42. Ausseré, D.; Picard, A. M.; Léger, L. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2671.
43. Heslot, F.; Fraysse, N.; Cazabat, A. M. *Nature* **1989**, 338, 640.
44. Daillant, J.; Benattar, J. J.; Léger, L. *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 1963.
45. Bruinsma, R. *Macromolecules* **1990**, 23, 276.
46. Silberzan, P.; Léger, L. *C. R. Acad. Sci. Serie II* **1991**, 312, 1089.

-
47. Valignat, M. P.; Oshanin, G.; Vilette, S.; Cazabat, A. M.; Moreau, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5377.
 48. Deryagin, B. *Zh. Fiz. Khim.* **1940**, *14*, 137.
 49. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, 1991.
 50. Yaman, K.; Pincus, P.; Solis, F.; Witten, T. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1173.
 51. Fox, H. W.; Hare, E. F.; Zisman, W. A. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 1097.
 52. Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **1995**, *268*, 1466.
 53. Masuda, H.; Satoh, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L126.
 54. Li, A.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* **1999**, *84*, 6023.
 55. Li, A.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 483.
 56. Pang, S.; Tamamura, T.; Nakao, M.; Ozawa, A.; Masuda, H. *J. Vac. Sci. Techn. B* **1998**, *16*, 1145.
 57. Choi, J.; Nielsch, K.; Reiche, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *J. Vac. Sci. Tech. B* **2003**, *21*, 763.
 58. Lehmann, V. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2836.
 59. Birner, A.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Busch, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 377.
 60. *Roempp Lexikon Chemie*; Thieme-Verlag: Stuttgart, 1997, Elektronische Fassung der 10. Auflage.
 61. Fischer, E. W.; Stamm, M.; Voigt-Martin, I. G. Structure and Properties of Semicrystalline Polymers. In *Chemistry and Physics of Macromolecules*; Fischer, E. W.; Schulz, R. C.; Sillescu, H., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1991.
 62. Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polym. J.* **1972**, *3*, 600.
 63. JCPDS Datenbank, Eintrag 42-1650.
 64. JCPDS Datenbank, Eintrag 42-1649.
 65. Lovinger, A. J. *J. Polym. Sci. Part B* **1980**, *18*, 739.
 66. Gregorio, R.; Cestari, M. *J. Polym. Sci. Part B* **1994**, *32*, 859.
 67. JCPDS Datenbank, Eintrag 42-1651.
 68. Fleer, G. J.; Stuart, M. A. C.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Chapman and Hall: London, 1993.
 69. Keith, H. D.; Padden, F. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776.
 70. Lovinger, A. J.; Keith, H. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8541.
 71. Lovinger, A. J.; Wang, T. T. *Polymer* **1979**, *20*, 725.

-
72. Hashimoto, T. Structure and Properties of Polymers. In *Materials Science and Technology*, Vol. 12; Thomas, E. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1993.
73. Binder, K. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1998**, 23, 1.
74. de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 4756.
75. Cahn, J. W. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 93.
76. Cahn, J. W. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 3667.
77. Jones, R. A. L.; Norton, L. J.; Kramer, E. J.; Bates, F. S.; Wiltzius, P. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1326.
78. Krausch, G.; Dai, C.; Kramer, E. J.; Bates, F. S. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 446.
79. Sung, L.; Karim, A.; Douglas, J. F.; Han, C. C. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4368.
80. Niwa, S.; Eswaramoorthy, M.; Nair, J.; Raj, A.; Itoh, N.; Shoji, H.; Namba, T.; Mizukami, F. *Science* **2002**, 295, 105.
81. Mehnert, C. P.; Weaver, D. W.; Ying, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12289.
82. Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2385.
83. Kim, S.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7642.
84. Favier, F.; Walter, E. C.; Zach, M. P.; Benter, T.; Penner, R. M. *Science* **2001**, 293, 2227.
85. Wipf, H., Ed.; *Hydrogen in Metals III*; Springer: Berlin, 1997.
86. Hou, H. Q.; Jun, Z.; Reuning, A.; Schaper, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Macromolecules* **2002**, 35, 2429.
87. Fischer, E. W.; Sterzel, H. J.; Wegner, G. *Koll. Z. Z. Polym.* **1973**, 251, 980.
88. Xiao, J. P.; Xie, Y.; Tang, R.; Chen, M.; Tian, X. B. *Adv. Mater* **2001**, 13, 1887.
89. Luo, Y.; Szafraniak, I.; Nagarjan, V.; Wehrspohn, R. B.; Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Zakharov, N. D.; Ramesh, R.; Alexe, M. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, eingereicht.
90. Richter, S.; Steinhart, M.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Hofmeister, H.; Wehrspohn, R. B.; Wendorff, J. H.; Rogach, A.; Zacharias, M. **2003**, in Vorbereitung.

A. Danksagung

Diese Arbeit wurde von Juli 2000 bis Februar 2003 in der Arbeitsgruppe Wendorff am Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg und in der Abteilung Gösele am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle angefertigt.

Herrn Dr. Ralf B. Wehrspohn, Herrn Prof. Joachim H. Wendorff und Prof. Ulrich Gösele bin ich für die umfassende Unterstützung und Förderung zu Dank verpflichtet, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Hervorzuheben ist insbesondere die Bereitstellung geeigneter Geräte zur Zubereitung koffeinhaltiger Heißgetränke, zum Teil mit aufgeschäumter Milch.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Jinsub Choi, Frau Dr. Petra Göring, Herrn Andreas Herbst, Herrn Sven Matthias, Herrn Dr. Kornelius Nielsch, Herrn Dr. Jörg Schilling, Herrn Stefan Schweizer und Frau Katrin Schwirn vom MPI Halle, die die für diese Arbeit verwendeten Templatstrukturen aus Aluminiumoxid und Silizium herstellten.

Herrn Andreas Herbst danke ich weiterhin dafür, dass er unauffällig, aber unverzichtbar, für den reibungslosen Betrieb des Chemielabors am MPI Halle gesorgt hat.

Herrn Dr. Herbert Hofmeister und Herrn Christian Dietzsch vom MPI Halle sowie Herrn Zhihong Jia und Herrn Dr. Andreas Schaper von der Universität Marburg danke ich für die Hilfe bei den transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen und die wertvollen Hinweise zur Probenpräparation.

Bei Frau Sigrid Hopfe vom MPI Halle möchte ich mich ebenfalls für ihre Hilfe bei der TEM-Probenpräparation bedanken.

Herrn Dr. Stephan Senz vom MPI Halle danke ich für die Röntgenmessungen, die Einführung in die Technik der ψ -Scans und wertvolle wissenschaftliche Diskussionen.

Frau Ursel Doß, Herrn Sven Matthias, Herrn Dr. Jörg Schilling und Herrn Dr. Wilfried Erfurth vom MPI Halle danke ich für die Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop.

Herrn Michael Hellwig von der Marburger Elektronenmikroskopie-Abteilung möchte ich für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Nanoröhrchen aus Polytretrafluorethylen danken.

Bei Herrn Dr. Reinald Hillebrand möchte ich mich für die Einführung in NIH Image bedanken.

Bei Herrn Dr. Andreas Seifert von der Universität Marburg möchte ich mich für die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen bedanken.

Ohne Rat und Tat der Elektronik- und Feinmechanik-Werkstätten des Instituts für Physikali-

sche Chemie in Marburg wäre es nicht möglich gewesen, den für diese Arbeit so wichtigen Heizblock so schnell und in so durchdachter Weise aufbauen zu können.

Frau Andrea Amm und Frau Elisabeth Pätzold danke ich dafür, dass sie mich immer gut in den Instituts-Gästehäusern untergebracht haben und daneben in der Bildstelle auch noch meine nichtdigitalen TEM-Bilder entwickelt wurden.

Bei Frau Elke Waschk möchte ich mich schließlich für die Bearbeitung meiner zahllosen Dienstreiseanträge und Reisekostenabrechnungen bedanken.

Für die kooperative und produktive Atmosphäre möchte ich mich auch bei den oben noch nicht genannten Kolleginnen und Kollegen bedanken. In Halle sind dies Cecile Jamois, Yun Luo, Ulrike Rehn, Torsten Geppert, Johannes Heitmann, Dr. Frank Müller und Stefan Richter, in Marburg Gabi ter Laak, Armin Bayer, Bernd Brandl, Roland Dersch, Thomas Frese, Nils Füchtjohann, Jörg Kopitzke, Arndt Reuning, Christopher Stillings, Alexander Valenca, Ralf Wombacher und Sven Zimmermann

Herrn Roland Dersch danke ich schließlich für das Korrekturlesen (sollte dieser Satz fehlerhaft sein, ist das kein Wunder. Er wurde danach eingefügt.)

B. Symbole und Abkürzungen

μm	Mikrometer
Al_2O_3	Aluminiumoxid
CH_2Cl_2	Dichlormethan
CHCl_3	Chloroform
DMF	Dimethylformamid
D_p	Porendurchmesser
KOH	Kaliumhydroxid, als wässrige Lösung Kalilauge
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	massenmittleres Molekulargewicht
MWNT	multi-walled carbon nanotubes, mehrwandige Kohlenstoff–Nanoröhrchen
nm	Nanometer
PEEK	Polyetheretherketon, Poly(oxy-1,4-phenylenoxy-1,4-phenylencarbonyl-1,4-phenylen)
Pd	Palladium
PDLLA	Poly–DL–lactid
PLA	Polylactid (ohne Spezifizierung der Taktizität)
PLLA	Poly-L-lactid
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen (bekannt unter dem Handelsnamen "Teflon")
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Spreadingsparameter
Si	Silizium
SWNT	single-walled carbon nanotubes, einwandige Kohlenstoff–Nanoröhrchen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_p	Porentiefe

C. Auszeichnungen

- **Wissenschaftsverbundpreis 2002** der Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH

D. Veröffentlichungen

D.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- **Multicomponent nanostructured fibers and tubes**

J. H. Wendorff, W. Czado, A. Greiner, M. Steinhart, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 220: 88–COLL Part 1 (2000).

- **Nanostructured fibers via electrospinning**

M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, ADVANCED MATERIALS, 13, 70 (2001).

- **Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: Electrospinning of polymer blends**

M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Schaper, M. Hellwig, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE 41, 982 (2001).

- **Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates**

M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, SCIENCE 296, 1997 (2002).

- **Nanotubes by wetting of ordered porous templates**

M. Steinhart, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 224: 255–PHYS Part 2 (2002).

- **Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies**

M. Steinhart, Z. Jia, A. Schaper, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, ADVANCED MATERIALS 15, 706 (2003).

- **Curvature-Directed Crystallisation of Polyvinylidene Fluoride in Nanotube Walls**

M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, MACROMOLECULES 36, 3646 (2003).

- **Ferroelectric Switching of Nanotubes Composed of Lead Zirconate Titanate and Barium Titanate**

Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarjan, R.B. Wehrspohn, M. Steinhart, J.H. Wendorff, N.D. Zakharov, R. Ramesh, and M. Alexe, APPLIED PHYSICS LETTERS (2003), im Druck.

- **IR-Emitting HgTe/Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates**
S. Richter, M. Steinhart, N. Gaponik, A. Eychmüller, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, A. Rogach, M. Zacharias, (2003), in Vorbereitung.
- **Nanotubes à la Carte: Wetting of Porous Templates**
M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, CHEMPHYSICHEM (2003), eingereicht.

D.2 Konferenzteilnahmen

- **Multicomponent nanostructured fibers and tubes**
M. Steinhart, H.Q. Hou, M. Bognitzki, T. Frese, J. H. Wendorff, W. Czado, A. Greiner, Vortrag, 220th National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C., 21. 8. 2000.
- **Ultradünne Hohlfasern mit spezifischen Oberflächentopologien**
M. Steinhart, M. Bognitzki, W. Czado, A. Greiner, H. Q. Hou, J. H. Wendorff, T. Frese, Poster, WE Heraeus–Ferienkurs Nanophysik, Dresden, 19.-29. 9. 2000.
- **Ultra–Thin Polymer Fibers and Tubes with Structured Surface**
M. Steinhart, T. Frese, M. Bognitzki, H.Q. Hou, A. Greiner, J. H. Wendorff, Poster und Kurzvortrag, 249. WE Heraeus–Seminar ”Wetting of Structured Materials”, Bad Honnef, 12.-14. 2. 2001.
- **Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates**
M. Steinhart, A. Schaper, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, Poster, 224th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, 21. 8. 2002.
- **Tailored Nanotubes by Wetting of Porous Templates Coupled with Phase Transitions**
M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, Poster, LEA 2002 ”Polymers in Confined Geometries”, Mainz, 22.-25. 9. 2002.
- **Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates**
M. Steinhart, J. Jia, A. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, Poster, Materials Week 2002, München, 30.9.-2.10. 2002.
- **Tailored Nanotubes by Wetting of Porous Templates**
M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, U. Gösele, Vortrag, International Workshop on Nanostructured and Advanced Functional Materials, Wiesbaden-Naurod, 10. 10. 2002.
- **Functionalized Nanotubes by Wetting of Porous Templates**
M. Steinhart, Z. Jia, A.K. Schaper, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J.H. Wendorff, Vortrag, 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, 29. 4. 2003.

D.3 Patente

- **Herstellung von Polymerfasern mit nanoskaligen Morphologien**
M. Steinhart, J. H. Wendorff, L. Heinrich, J. Averdung,
Deutsche Patentanmeldung vom 18. 8. 2000, PCT-Anmeldung PCT/EP01/09236.
- **Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern**
Deutsche Patentanmeldung vom 11. 3. 2002.
- **A nanotube based cantilever arm, a method of operating and manufacturing a nanotube based cantilever arm and a storage device and a photonic crystal based on an array of nanotube based cantilever arms**
Europäische Patentanmeldung vom 16. 1. 2003.

E. Tabellarischer Lebenslauf

Name	Martin Georg Steinhart
Geburtsdatum	20. Juni 1970
Geburtsort	München
1989	Abitur (Gymnasium Am Kattenberge, Buchholz in der Nordheide)
10/1989 – 9/1991	Chemie–Grundstudium (Universität Hamburg)
10/1991 – 12/1992	Zivildienst (Kreiskrankenhaus Buchholz i. d. N.)
4/1993	Chemie–Vordiplom (Universität Hamburg)
1994-1997	Unterbrechung des Studiums wegen schwerer Krankheit
4/1997 – 6/1999	Chemie–Hauptstudium (Universität Marburg)
3/99 – 4/99	Werkstudent bei der Elkamet Kunststofftechnik GmbH
7/1999 – 4/2000	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Philipps–Universität Marburg (Betreuer Prof. J. H. Wendorff): Ultradünne Polymerfasern mit ungewöhnlichen Morphologien
4/2000	Chemie-Diplom (sehr gut)
6/2000 – 3/2003	Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Philipps–Universität Marburg und am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle: Nanoröhrchen durch Benetzung poröser Template
7/2000 - 4/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Uni Marburg)
ab 5/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (MPI für Mikrostrukturphysik, Halle)

F. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und weder in der vorliegenden noch in einer ähnlichen Form zu Prüfungszwecken verwendet habe. Weiterhin habe ich mich keiner anderen außer der ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfsmittel bedient.

Martin Steinhart

Marburg, im März 2003